

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 2 maggio 1915.*

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sulla classificazione delle curve algebriche e sul teorema d'esistenza di Riemann.* Nota I del Corrispondente FRANCESCO SEVERI.

Nel 1901 l'Accademia danese delle Scienze, per iniziativa dello Zeuthen, pose a concorso la questione di ricercare se in ogni famiglia di curve algebriche gobbe, possano esistere forme limiti composte da rette. L'Accademia, nel proporre il tema, aveva di mira soprattutto i problemi numerativi, inerenti alle curve algebriche. Si trattava di dare una base sicura e rigorosa alle formole che erano state ottenute da vari Autori, con spezzamenti delle curve algebriche in curve di ordini inferiori o in rette.

Ma la risoluzione del problema proposto — come del resto accennava l'Accademia danese — avrebbe avuto una portata ben maggiore, giacchè, una volta ottenuta una risposta affermativa alla questione, si sarebbe potuto tentare di ricavarne una classificazione grandemente suggestiva delle curve gobbe, assegnando, come rappresentante tipico di ciascuna famiglia, un sistema connesso di rette.

La questione rimase però sinora senza risposta <sup>(1)</sup>. Di essa io intendo occuparmi nel presente lavoro, ove considero il problema anche in relazione

<sup>(1)</sup> Tranne che per le curve di genere  $p \leq 2$ . Vedasi Brill, *Ueber algebraische Raumkurven* (Math. Annalen, 64, 1907), pag. 322.

alle curve iperspaziali. In questa Nota e nella successiva, riassumo i risultati da me ottenuti in proposito, riserbandomi di tornarvi in seguito, con una Memoria più ampia. Tuttavia do fin d'ora notizia non soltanto dei risultati, ma anche dei procedimenti dimostrativi, per ciascun dei quali indico le argomentazioni essenziali.

Dimostro anzitutto che, per  $n \geq p + r$ , le  $C_p^n$  (d'ordine  $n$  e genere  $p$ ) di  $S_r$ , formano una sola famiglia (varietà algebrica irriducibile) di *dimensione regolare*  $v = n(r + 1) - (p - 1)(r - 3)$  (\*). La curva generica di questa famiglia, è non speciale, e la famiglia stessa dicesi perciò *non speciale*. Anche per  $p > n - r \geq \frac{r}{r+1}p$ , le  $C_p^n$  formano in  $S_r$  una sola famiglia regolare, ma la curva generica è in tal caso speciale e normale.

Questi teoremi son fondati essenzialmente sul fatto che la varietà algebrica delle curve piane irriducibili d'ordine  $n$  e genere  $p$ , è irriducibile (³).

Definito poi che cosa deve intendersi per *n-latero (connesso) di genere virtuale (o effettivo)  $p (\geq 0)$* , ne deduco, mediante semplici considerazioni proiettive, che, dato in  $S_r (r \geq 2)$  un *n-latero*  $L$  di genere effettivo  $p \geq 0$ , esistono sempre curve razionali (irriducibili) d'ordine  $n$ , infinitamente vicine ad  $L$ .

Ciò mi permette di concludere che alla varietà  $V$  delle curve piane irriducibili  $C_p^n$ , appartiene ogni *n-latero* piano; e da questo, mediante una delicata analisi topologica, deduco quali sono tutti i possibili spezzamenti delle curve di  $V$ .

Una conseguenza notevolissima delle considerazioni svolte è il *teorema d'esistenza delle funzioni algebriche d'una variabile, che viene così stabilito con mezzi semplici e luminosi, di carattere algebrico-geometrico, i quali son di certo più appropriati alla natura algebrica della questione, di quanto non lo sieno gli strumenti finora usati per la dimostrazione classica del teorema di Riemann* (funzioni armoniche e problema di Dirichlet) (⁴). E quando parlo del teorema di esistenza, intendo alludere non soltanto all'arbitrarietà nella scelta dei  $2n + 2p - 2$  punti di diramazione della funzione algebrica ad  $n$  rami, di genere  $p$ , che si vuol costruire, ma anche alla possibilità di assegnare ad arbitrio le sostituzioni fra gli  $n$  rami, attorno ai singoli punti di diramazione.

(\*) Per  $r=3$  il risultato trovasi in Halphen, *Mémoire sur la classification des courbes gauches algébriques* (premiata col premio Steiner 1882) (Journal de l'École polyt., 52, 1882). Ma l'A., non avendo precisato sufficientemente il concetto di « famiglia di curve gobbe », non si ferma a dimostrare che le  $C_p^n$  di  $S_3$ , per  $n \geq p + 3$ , costituiscono una sola varietà algebrica irriducibile.

(³) Cfr. Enriques, *Sui moduli d'una classe di superficie algebriche*, ecc. (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino, 47, 1912), n. 1.

(⁴) Ved. ad es. Picard, *Traité d'analyse* (Paris, Gauthier-Villars, 1905, 2<sup>me</sup> éd.), tom. II, chap. XVI.



Continuando (Nota II) lo studio delle curve di  $S_r (r \geq 3)$ , distingo i punti doppi che possono acquistare particolari curve di una data famiglia  $V$ , in *propri* ed *impropri*, secondo che abbassano o no il genere delle curve della famiglia che li acquistano <sup>(5)</sup>. I primi importano lo spezzamento della sviluppabile osculatrice alla curva che li acquista, ma non lo spezzamento della congruenza delle corde; mentre per gli altri accade il contrario.

Nel n. 6 (Nota II) sono finalmente in grado di dimostrare che *ogni famiglia non speciale di  $C_p^n$  ( $n \geq p + r$ ) possiede curve limiti così costituite: un  $(n - p)$ -latero connesso attraverso ad  $n - p - 1$  nodi, insieme a  $p$  corde generiche di questo.*

Stabilisco quindi, nel n. 8, *l'esistenza di infiniti  $n$ -lateri di genere  $p$ , in ogni famiglia, anche speciale, di curve irriducibili  $C_p^n$  di  $S_r$ , rispondendo così alla questione posta dall'Accademia danese.*

Cammin facendo, mi si offre il destro di contare in modo rigoroso l'infinità delle  $g_n^r$  speciali, esistenti sopra una curva di dato genere  $p$ , a moduli generali (n. 3). Questo computo veniva fatto, con Brill e Noether <sup>(6)</sup>, ammettendo implicitamente un postulato.

Alla questione di decidere se un dato  $n$ -latero connesso di genere effettivo  $p$ , appartenente ad  $S_r$ , si possa sempre considerare come il rappresentante tipico d'una famiglia di curve irriducibili di  $S_r$ , rispondo in modo affermativo nel n. 9. Ma il risultato non è ancora così espressivo come avrei desiderato, perchè può darsi che la famiglia definita sia di genere  $q < p$ . A proposito delle condizioni complementari cui deve sottoporsi un  $n$ -latero di genere effettivo  $p$ , perchè esso definisca una famiglia di curve, senza punti doppi, di genere esattamente uguale a  $p$ , mi sono limitato a riferire le mie induzioni e ad indicare i mezzi per giungere al risultato definitivo, che spero di poter dimostrare in seguito <sup>(7)</sup>.

<sup>(5)</sup> Questa distinzione mi è già stata molto utile nella Nota, *Trasformazione birazionale di una superficie algebrica qualunque, in una priva di punti multipli* (Questi Rendiconti, 23, 1914), pag. 527.

<sup>(6)</sup> Brill Noether, *Ueber die algebraischen Funktionen*, ecc. (Math. Annalen, 7, 1873), §§ 9-12; Noether, *Zur Graudlegung der Theorie der algebraischen Raumkurven* (premiata col premio Steiner 1882) (Berlin. Abh. 1882), pag. 18. Ved. pure Picard, op. cit., pag. 570.

<sup>(7)</sup> Avrei potuto rinviare a più tardi la pubblicazione del presente lavoro, in modo da inserirvi anche la dimostrazione di questo risultato, se non avessi creduto che la situazione politica che si va maturando pel nostro Paese, non consentirà fra breve a molti di noi di poter attendere con tranquillità alla ricerca scientifica. Avendo comunicato al sig. Zeuthen, nel marzo scorso, i risultati delle mie ricerche, ne ebbi l'incitamento a pubblicarle subito. Lo Zeuthen anzi, in risposta alla mia comunicazione, mi scriveva in data 29 marzo 1915: « Je crois avoir aussi de mon côté trouvé le moyen de démontrer l'existence des courbes dégénérées... mais mes recherches sont encore loin d'être achevées ».

Termino la Nota II indicando i varî problemi a cui portan nuova luce i risultati precedenti (questioni di postulazione, problemi numerativi, questioni di realtà delle curve algebriche). Quanto ai problemi numerativi, la conclusione è, come si prevedeva, che le formole ottenute mediante gli spezzamenti delle curve, non soffrono eccezioni o limitazioni.

1. PRELIMINARI. — Parlando di *famiglia* di curve di dato ordine  $n$  in  $S_r$ , intendiamo di alludere, con Noether, ad una varietà algebrica  $V$  di curve, *irriducibile*, come insieme de' suoi elementi (curve) e *completa*, cioè che non sia contenuta in una più ampia di curve dello stesso ordine. Una *sottofamiglia* è una varietà irriducibile  $V'$  di curve d'ordine  $n$ , *completa relativamente* ad un'assegnata proprietà delle sue curve.

Due famiglie di curve dello stesso ordine hanno generalmente in comune una o più sottofamiglie.

Dalla definizione di famiglia di curve, segue subito che *ogni sistema continuo, cui appartenga una curva scelta genericamente entro una famiglia  $V$ , giace interamente in  $V$ .*

2. IRRIDUCIBILITÀ DELLA VARIETÀ DI TUTTE LE CURVE IRRIDUCIBILI DI DATO GENERE  $p$  E DELLA VARIETÀ DI TUTTE LE CURVE PIANE IRRIDUCIBILI DI ORDINE  $n$  CON  $d = \frac{(n-1)(n-2)}{2} - p$  PUNTI DOPPI. — Le

curve piane di ordine  $n$ , con  $d$  punti doppi, formano una varietà  $\Sigma$  di dimensione  $3n + p - 1$ , alla quale appartiene la varietà  $V$  delle curve *irriducibili* di ordine  $n$  e genere  $p$ . Oltre a questa, vi sono d'ordinario in  $\Sigma$  altre varietà  $\infty^{3n+p-1}$ , di curve spezzate, con  $d$  punti doppi; ma quel che importa di osservare è che *la varietà  $V$ , di dimensione  $3n + p - 1$ , è irriducibile*. Questo fatto, come ho detto, è già stato segnalato da Enriques, il quale, trattando incidentalmente la questione, si è limitato ad esporre le linee essenziali del procedimento dimostrativo, che io mi propongo di sviluppare più ampiamente nella Memoria cui queste Note preludono.

La semplice dimostrazione di Enriques, è strettamente geometrica. Da essa segue subito che *le curve di dato genere  $p$ , formano una varietà algebrica  $H$  irriducibile* (avente per elementi le classi di curve di genere  $p$  birazionalmente identiche).

A questo medesimo risultato si perviene d'altronde facilmente poggiansi sul teorema d'esistenza di Riemann (\*). Basta all'uopo osservare: che ogni curva di genere  $p$ , può rappresentarsi sulla retta (sfera complessa)  $n$ -pla, con  $2n + 2p - 2$  punti di diramazione *semplici*, sempre che sia p. es.  $n > 2p$ ; che ordinati i cappi (o le sostituzioni) inerenti ai singoli

(\*) La cosa trovasi già accennata in Klein, *Ueber Riemanns Theorie der algebraischen Funktionen* (Leipzig, 1882), pag. 66; oppure, *Riemannsche Flächen* (Autogr. Vorlesungen, Göttingen, 1894), I, pag. 117.



punti di diramazione, alla maniera di Lüroth-Clebsch, ne segue subito la possibilità di far circolare il gruppo di diramazione, a partire da una posizione iniziale e ritornandovi, per guisa da scambiare tra loro due diverse distribuzioni delle sostituzioni stesse. Le superficie di Riemann, birazionalmente distinte, costruite a partire da un dato gruppo di diramazione, si possono quindi, per una conveniente circolazione del gruppo, scambiare fra loro. E da ciò segue l'asserita irriducibilità di  $H$ .

Ritengo probabile che la varietà  $H$  sia razionale o quanto meno che sia riferibile ad un'involuzione di gruppi di punti in uno spazio lineare  $S_{3p-3}$ ; o, in altri termini, che *nell'equazione di una curva piana di genere  $p$  (e p. es. dell'ordine  $p+1$ ) i moduli si possano far comparire razionalmente*. La considerazione delle curve piane minime di dato genere  $p$ , mostra agevolmente che questo fatto è vero per  $p \leq 11$  (per  $p=0, 1$  si vede anzi subito che la varietà  $H$  è addirittura razionale); la considerazione delle curve sghembe minime di genere  $p$ , definite come intersezioni parziali di superficie, permette di salire ad ulteriori valori di  $p$ ; ecc.

3. CURVE CANONICHE. VALUTAZIONE RIGOROSA DELL'INFINITÀ DELLE SERIE LINEARI  $g_n^r$  SOPRA UNA CURVA DI DATO GENERE, A MODULI GENERALI. — La valutazione dell'infinità  $d$  delle  $g_n^r$  non speciali, sopra una curva di genere  $p$ , si fa notoriamente, in modo completo, colla massima facilità <sup>(9)</sup>, e si trova:

$$(1) \quad d = (r+1)(n-r) - rp.$$

Si vede anche subito che, sopra una data curva di genere  $p$ , le  $g_n^r$  non speciali formano una varietà irriducibile (che è l'insieme delle coppie di elementi d'una varietà di Jacobi del genere  $p$  e della varietà degli  $S_r$ , appartenenti ad un  $S_{n-p}$ ).

Quanto alla valutazione dell'infinità  $d$  delle  $g_n^r$  speciali, la cosa è assai più delicata. Brill e Noether ragionano in un modo che è sostanzialmente equivalente a questo: Sopra la curva canonica  $\Gamma$  di  $S_{p-1}$ , i gruppi  $G_n$  speciali, individuanti serie complete di dimensione  $r$ , sono staccati su  $\Gamma$  da spazi  $S_{n-r-1}$ . Ora, poichè per un  $S_{n-r-1}$  di  $S_{p-1}$  l'appoggiarsi ad una data curva è condizione  $(p-n+r-1)$ -pla, gli  $S_{n-r-1}$   $n$ -secanti di  $\Gamma$ , dipenderanno generalmente da

$$(2) \quad (n-r)(p-n+r) - n(p-n+r-1) = n-r(p-n+r)$$

parametri; e siccome gli spazi stessi si distribuiscono in sistemi  $\infty^r$ , cor-

<sup>(9)</sup> Ved. per es. le mie *Lezioni di geometria algebrica* (Padova, Draghi, 1908), pag. 197. Di queste *Lezioni* era quasi pronta una traduzione tedesca ampliata (edita da Teubner), quando scoppiò la guerra europea. Ora è tutto sospeso.

rispondenti ciascuno ad una  $g_n^r$  completa,  $d$  risulterà anche in tal caso espresso da (1) <sup>(10)</sup>.

Ma tutto ciò è subordinato all'ipotesi che le condizioni contate siano fra di loro indipendenti; e quest'indipendenza non può affatto *a priori* giustificarsi colla *generalità* dei moduli di  $\Gamma$ . Per completare in questo punto delicato la valutazione dell'infinità  $d$ , io procedo così: Le curve canoniche  $\Gamma$ , in virtù di quanto s'è detto al n. 2, formano nello  $S_{p-1}$  una sola famiglia, dipendente da  $k = (p-1)(p+4)$  parametri. Entro questa famiglia vi sono  $\infty^{k-1}$  curve irriducibili  $\Gamma_0$ , di genere  $p-1$ , con un punto doppio, costituenti una sola sottofamiglia, giacchè ognuna delle  $\Gamma_0$  è immagine proiettiva della serie staccata sopra una curva piana d'ordine  $p+1$ , con  $\frac{1}{2}p(p-3)+1$  punti doppi, dalle curve d'ordine  $p-2$  passanti per  $\frac{1}{2}p(p-3)$  di questi punti. Una  $\Gamma_0$  si proietta dal suo punto doppio, sopra un  $S_{p-2}$ , secondo una curva canonica del genere  $p-1$ . Viceversa, ogni tal curva canonica può considerarsi come proiezione di una (anzi di infinite)  $\Gamma_0$ .

Supposto dimostrata la formola (1) pel genere  $p-1$ , si assuma una  $\Gamma_0$  a moduli generali, col punto doppio  $O$ , e sientino i suoi spazi plurisecanti, desumendoli da quelli di una curva canonica del genere  $p-1$ , e tenendo conto che, quando una  $\Gamma$  va in  $\Gamma_0$ , la varietà delle corde di  $\Gamma$  ha per limite la varietà delle corde di  $\Gamma_0$  (perchè  $O$  è un punto doppio proprio, ved. n. 5), e che inoltre le sole corde improprie di  $\Gamma_0$ , sono le sue tangenti e le rette del fascio individuato dalle due tangenti in  $O$ .

Così ad es. la curva canonica  $\Gamma^8$  del genere 5 (in  $S_4$ ) non può avere alcuna trisecante, perchè il gruppo  $G_3$  relativo, individuerrebbe una  $g_3^1$ , cioè  $\Gamma$  possiederebbe infinite trisecanti, e quando  $\Gamma$  tendesse verso una  $\Gamma_0$  generica col punto doppio  $O$ , si avrebbero, come limiti delle  $\infty^1$  trisecanti di  $\Gamma$ ,  $\infty^1$  trisecanti *effettive* di  $\Gamma_0$  e per un punto generico  $M$  di  $\Gamma_0$  ne passerebbe un numero finito. Facendo avvicinare  $M$  ad  $O$ , se ne trarrebbe che la più generale curva canonica del genere 4 (in  $S_3$ ) possiede punti doppi. Similmente  $\Gamma$  non può possedere più che  $\infty^2$  piani quadrisecanti, perchè altrimenti la curva canonica del genere 4 possiederebbe più che  $\infty^1$  trisecanti, ecc. <sup>(11)</sup>.

<sup>(10)</sup> Se i moduli son generali, l'ordine e la dimensione di una  $g_n^r$  speciale completa, soddisfaranno quindi alla  $d \geq 0$ , la quale, introducendo l'indice di specialità  $i = p - n + r$  della  $g_n^r$ , può scriversi sotto la forma  $n \geq (i+1)r$ . Si ha così *un'estensione del teorema di Clifford, valida sulle curve a moduli generali*. A quali condizioni particolari deve soddisfare la curva, perchè una  $g_n^r$  speciale completa abbia  $n < (i+1)r$ ? Per  $i=2$ ,  $n < p-1$ , il Comessatti ha trovato che la  $g_n^r$  deve essere composta con una  $\gamma_2^1$ .

<sup>(11)</sup> Naturalmente, nel caso speciale della  $\Gamma_5^8$ , tutto ciò deriva anche dal fatto ch'essa è completa intersezione di 3 quadriche.



In tal modo dunque si verificherà, in generale, che  $\Gamma_0$  non possiede più spazî  $n$ -secanti di quanti son dati dalla (2), e ne seguirà la validità della (1) per qualunque  $p$ .

Quanto alle  $g_n^r$  speciali incomplete, la loro infinità è minore di (1); cosicchè la loro aggiunta non altera l'infinità  $d$  delle  $g_n^r$  contenute in  $\Gamma$ . Se ne trae subito, come hanno fatto Brill e Noether per  $r=3$ , che le curve irriducibili  $C_p^n$  dello  $S_r$ , quando  $n \geq \frac{r}{r+1}p + r$ , dipendono da

$$(3) \quad v = n(r+1) - (p-1)(r-3),$$

costanti.

Per  $n \geq p+r$  ( $r \geq 2$ ) un generico gruppo di  $n$  punti sopra una  $\Gamma_p$  (a moduli anche particolari) è non speciale, e individua pertanto una  $g_n^{n-p}$  di dimensione  $n-p \geq r$ , cosicchè le  $C_p^n$  di  $S_r$ , birazionalmente identiche a  $\Gamma_p$ , formano una varietà irriducibile di curve generalmente non speciali. Se ne deduce (n. 2) che:

Per  $n \geq p+r$ , le curve  $C_p^n$  di  $S_r$  ( $r \geq 2$ ) formano una sola famiglia di dimensione (3), la cui curva generica è non speciale (e normale in  $S_{n-p}$ ).

Una tale famiglia si chiamerà una famiglia non speciale di curve di  $S_r$ .

Per  $r + \frac{r}{r+1}p \leq n < p+r$  ( $r \geq 2$ ), sopra  $\Gamma_p$  ogni  $g_n^r$  è speciale ed è generalmente completa. In tal caso però la varietà delle  $g_n^r$  su  $\Gamma_p$  non è sempre irriducibile <sup>(12)</sup>. Comunque, un procedimento analogo a quello già accennato (passaggio dal genere  $p-1$  al genere  $p$ ), mostra che, facendo circolare  $\Gamma_p$  nella propria famiglia, si riesce a scambiare fra loro le diverse parti della suddetta varietà. Si può dunque anche in tal caso affermare che:

Per  $p > n-r \geq \frac{r}{r+1}p$  le  $C_p^n$  di  $S_r$  formano una sola famiglia, di dimensione (3), la cui curva generica è speciale e normale.

4. SISTEMI CONNESSI DI RETTE. DIMOSTRAZIONE GEOMETRICA DEL TEOREMA DI ESISTENZA DI RIEMANN. — Un sistema connesso di  $n$  rette con  $n+p-1$  ( $p \geq 0$ ) intersezioni semplici (nodi), si chiamerà brevemente un  $n$ -latero di genere effettivo  $p$ . Gli  $n+p-1$  nodi si considerano come punti in cui si può passare da un lato (ramo) all'altro; si riguardano cioè piuttosto come « punti di diramazione » che come punti doppi. Si dice perciò che essi si considerano come virtualmente inesistenti, rispetto alle loro qualità di punti doppi, che non permetterebbe il salto da un ramo all'altro.

Se dei suddetti nodi effettivi, se ne possono considerare come inesistenti soltanto  $n+q-1$  ( $q < p$ ), senza che per questo lo  $n$ -latero divenga

<sup>(12)</sup> Si pensi p. es. alle due  $g_3^1$  distinte esistenti sopra la curva canonica del genere 4.

sconnesso, si dirà che  $q$  è il *genere virtuale* dello  $n$ -latero, in quanto si considerino come *assegnati* i  $p - q$  nodi rimanenti.

Abbiassi un  $n$ -latero di genere effettivo o virtuale  $p > 0$ . Se assegnando uno de' suoi nodi, che prima si consideravano inesistenti, si rompe la connessione, lo  $n$ -latero non potrà scindersi che in *due* soli pezzi connessi. Se ne deduce facilmente che « si posson sempre scegliere  $p$  nodi convenienti, « fra quelli che prima stabilivano la connessione, per guisa da ottenere, « assegnandoli, un  $n$ -latero (si sottintende connesso) di genere virtuale zero ».

Ciò posto, mediante elementari considerazioni geometriche, si prova, col processo d'induzione, che « un  $n$ -latero di genere effettivo  $p \geq 0$ , appartenente ad  $S_r$  ( $r \geq 2$ ), è sempre proiezione di un  $n$ -latero di genere « effettivo zero, appartenente ad  $S_n$  ».

La generazione proiettiva delle curve razionali normali mediante stelle omografiche, permette inoltre di provare agevolmente, sempre per induzione, che « esistono curve razionali (irriducibili) di ordine  $n$ , infinitamente vicine « ad un  $n$ -latero di genere effettivo zero, dato in  $S_n$  ». Donde poi, a cagione della proposizione precedente, segue che *esiste sempre qualche curva razionale (irriducibile) d'ordine  $n$ , infinitamente vicina ad un  $n$ -latero  $L$ , di genere effettivo  $p \geq 0$ , dato in  $S_r$ .*

Un nodo  $P$  di  $L$  può essere di tre specie, rispetto ad una curva razionale  $C$ , infinitamente vicina ad  $L$ :

*a)*  $P$  può essere un « punto di diramazione », per guisa che i due lati incrociandosi in  $P$ , sieno sostituiti in  $C$  da *un sol ramo*. Di tali punti ne esistono  $n - 1$  e possono essere scelti *a priori*, purchè sufficienti a stabilire la connessione;

*b)* oppure  $P$  può essere infinitamente vicino ad un nodo di  $C$ ;

*c)* o infine i due rami incrociandosi in  $P$  possono essere sostituiti in  $C$  da *due* rami, colle origini distinte, ma infinitamente prossime a  $P$ .

I punti di *una* delle ultime due specie possono anche mancare; mancano simultaneamente solo quando  $p = 0$ .

Consideriamo, in particolare, il caso di  $r = 2$ . Assegnando allora  $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$  degli  $\frac{n(n-1)}{2}$  nodi dello  $n$ -latero piano  $L$  (sempre però in modo che gli  $n - 1$  punti residui bastino a stabilire la connessione), si avranno curve razionali infinitamente vicine ad  $L$  e cogli  $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$

punti doppi infinitamente prossimi ai prefissati. Vuol dire che alla varietà (irriducibile,  $n. 2$ ) delle curve piane razionali d'ordine  $n$ , appartengono tutti i possibili  $n$ -lateri piani: il che si sarebbe potuto stabilire anche usufruendo della rappresentazione parametrica. E poichè la varietà di tutte le curve piane irriducibili d'ordine  $n$  con  $d$  punti doppi, contiene la varietà delle curve con  $d + 1, d + 2, \dots$ , punti doppi, così si conclude che:



*La varietà delle curve piane irriducibili d'ordine  $n$  con*

$$d \leq \frac{(n-1)(n-2)}{2}$$

*punti doppi, contiene tutti i possibili  $n$ -lateri piani.*

Un'altra conseguenza notevole, la quale del resto potrebbe dimostrarsi anche profittando del teorema riemanniano d'esistenza, è la seguente:

*Avendosi un  $n$ -latero piano  $L$ , si assegnino  $d \leq \frac{(n-1)(n-2)}{2}$  dei suoi punti doppi, per modo che coi rimanenti  $\frac{n(n-1)}{2} - d$  nodi si possa stabilire la connessione fra gli  $n$  lati. Esiste allora sempre qualche curva irriducibile d'ordine  $n$ , infinitamente vicina ad  $L$ , la quale possiede  $d$ , e soltanto  $d$ , nodi, infinitamente vicini agli assegnati.*

Ecco la semplice dimostrazione geometrica di questo teorema.

Posto  $p = \frac{(n-1)(n-2)}{2} - d$ , fra gli  $n + p - 1$  nodi, che si vogliono considerare inesistenti, se ne potranno assegnare  $p$ , in modo che lo  $n$ -latero resti connesso (e di genere virtuale zero). Dopo ciò si potrà costruire una curva razionale  $D$ , infinitamente vicina ad  $L$ , e con  $p + d$  nodi infinitamente vicini ad altrettanti vertici di  $L$ , tra i quali vi sono i  $d$  primitivamente assegnati.

Nella varietà  $V$  delle curve piane irriducibili  $C_p^n$  esistono dunque curve infinitamente vicine ad  $L$ , e coi  $d$  nodi infinitamente vicini agli assegnati: p. es. la curva  $D$ . Queste curve non possono tutte in conseguenza avere  $d + 1$  (o più) punti doppi, perchè entro  $V$  gli elementi (curve), infinitamente vicini ad un elemento dato ( $L$ ), son più numerosi che gli elementi infinitamente vicini ad  $L$ , entro una varietà subordinata a  $V$ , qual'è quella delle curve irriducibili d'ordine  $n$  con  $d + 1$  nodi.

Dal teorema precedente segue quest'altro:

*Alla famiglia  $V$  delle curve piane irriducibili d'ordine  $n$  e genere  $p$ , appartiene ogni curva composta da una curva irriducibile di ordine  $n - 1$  e genere  $p - 1$  e da una retta.*

Prese infatti  $n$  rette generiche  $a_1, a_2, \dots, a_n$  del piano, si « assegnino »  $d - n + 3 \left( d = \frac{(n-1)(n-2)}{2} - p \right)$  vertici dello  $(n-1)$ -latero  $a_1 a_2 \dots a_{n-1}$ , per guisa che esso resti connesso, e si chiami  $K$  la curva d'ordine  $n - 1$  e genere virtuale  $p - 1$ , così ottenuta. Aggiungendo a  $K$  la retta  $a_n$ , se si assegnano gli  $n - 1$  punti ove  $a_n$  sega  $K$ , si ottiene una curva sconnessa  $D_0$ , d'ordine  $n$  e di genere virtuale  $p - 2$ ; se invece si assegnano soltanto  $n - 3$  delle suddette intersezioni, e si considerano come inesistenti le altre due  $P, Q$ , si ottiene una curva connessa  $C_0$  d'ordine  $n$  e di genere

virtuale  $p$ . Ora, pel teorema precedente, vi sono curve irriducibili di  $V$ , infinitamente vicine a  $C_0$  e coi  $d$  nodi infinitamente prossimi agli assegnati; e poichè esistono  $\infty^h$  ( $h = 3n + p - 3$ ) curve di  $V$  passanti per  $P, Q$ , e tra esse v'è  $C_0$ , così esisteranno  $\infty^{h-1}$  curve di  $V$ , passanti per  $P, Q$ , infinitamente prossime a  $C_0$  e coi  $d$  nodi infinitamente vicini agli assegnati. Ciascuna di queste curve, in quanto passa per  $P, Q$  ed è infinitamente vicina a  $C_0$ , ha un nodo infinitamente prossimo a ciascuno dei punti  $P, Q$  <sup>(13)</sup>, sicchè è una curva infinitamente prossima alla  $D_0$ , coi suoi  $d + 2$  punti doppi assegnati. Ne consegue che  $D_0$  appartiene a  $V$ , e precisamente alla totalità  $\Sigma$  delle curve di  $V$  con  $d + 2$  nodi, la qual totalità ha dimensione non inferiore ad  $h$ . La  $\Sigma$  potrà ben essere riducibile (anzi, come vedremo, lo è effettivamente); ma comunque  $D_0$  giacerà in una parte irriducibile  $W$  di  $\Sigma$ , di dimensione almeno uguale ad  $h$ . Poichè una particolare curva,  $D_0$ , di  $W$ , è sconnessa, lo saranno tutte <sup>(14)</sup>: la curva generica  $D$  di  $W$  risulterà cioè composta da una parte  $E$ , d'ordine  $n - 1$  e genere virtuale  $p - 1$  e da una retta  $a$ . Dico che  $E$  è irriducibile. Invero, se  $E$  fosse spezzata in  $\lambda$  curve  $E_1, E_2, \dots, E_\lambda$  di ordini  $n_1, n_2, \dots, n_\lambda$  e di generi  $p_1, p_2, \dots, p_\lambda$  con  $t$  punti d'intersezione da considerarsi come inesistenti, sarebbe  $p - 1 = \sum p_i + t - \lambda + 1$ , e poichè  $E$  è connessa, dovrebbe essere  $t > 0$ . Ora, una curva irriducibile, d'ordine  $n_i$  e genere  $p_i$ , dipende da  $3n_i + p_i - 1$  costanti; sicchè  $E$  dipenderebbe al più da  $3\sum n_i + \sum p_i - \lambda$  costanti, e quindi  $D = E + a$ , al più da  $3n + p - 3 - t$  parametri, mentre prima abbiamo trovato che la dimensione di  $W$  è almeno  $3n + p - 3$ . Si conclude che la generica  $E$  è irriducibile. D'altra parte la varietà  $W'$  di tutte le curve spezzate in una curva irriducibile d'ordine  $n - 1$  e genere  $p - 1$  ed in una retta, è irriducibile e dipende precisamente da  $3n + p - 3$  costanti: dunque  $W$  coincide con  $W'$  e resta così stabilito il teorema enunciato.

Più in generale si prova in modo analogo, col processo d'induzione, che la condizione necessaria e sufficiente affinché una curva spezzata  $C$  d'ordine  $n$ , appartenga alla varietà delle curve irriducibili d'ordine  $n$  e genere  $p$ , è che si possano scegliere alcuni nodi di  $C$ , in tal numero ed in tal posizione, che considerandoli come virtualmente inesistenti, si ottenga da  $C$  una curva connessa di genere virtuale  $p$ .

Così p. es. alla varietà delle quartiche ellittiche irriducibili appartengono tutte le curve spezzate in una cubica ellittica ed in una retta, mentre

<sup>(13)</sup> Cfr. Severi, *Intorno alla costruzione dei sistemi completi non lineari*, ecc. (Rend. del Circolo mat. di Palermo, 20, 1905), n. 1, 2°).

<sup>(14)</sup> Questa considerazione equivale in sostanza ad un ben noto principio di Enriques, che cioè una curva variabile con continuità, non può spezzarsi senza acquistare nuovi punti doppi. Ved. Enriques, *Sulla proprietà caratteristica delle superficie irregolari* (Rend. della R. Accad. delle Scienze di Bologna, dicembre 1904).



queste curve non appartengono alla varietà delle quartiche razionali irriducibili, perchè non possono considerarsi in alcun modo come curve connesse di genere virtuale zero.

Da quanto precede risulta che, se in una generica  $D = E + a$  di  $W$ , si assegnano i  $d = n + 3$  nodi di  $E$  ed  $n - 3$  soltanto delle intersezioni di  $E$  con  $a$ , considerando come inesistenti le altre due  $P, Q$ , si ottiene una curva « totale » di  $V$  ed alla  $D$  sono pertanto infinitamente vicine curve irriducibili di  $V$ , che hanno i loro  $d$  nodi infinitamente vicini agli assegnati.

Queste considerazioni sono importanti, perchè, come ho già detto, da esse si trae una *dimostrazione algebrico-geometrica del teorema di esistenza di Riemann*. Si prova, infatti, anzitutto geometricamente, premettendo il computo del numero dei moduli di una curva di genere  $p$  <sup>(15)</sup>, che il gruppo di diramazione  $G_{2n+2p-2}$  di una funzione algebrica ad  $n$  rami,  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , di genere  $p$ , può assumersi ad arbitrio sulla retta  $n$ -pla (sfera complessa)  $u$  <sup>(16)</sup>.

Ciò posto, per dimostrare che si possono scegliere arbitrariamente anche le sostituzioni in  $G$  (purchè beninteso mediante esse la costruenda funzione risulti connessa), si distribuiscano i punti di  $G$  in  $\sigma = n + p - 1$  coppie  $A_i, B_i$  ( $i = 1, \dots, \sigma$ ) permutanti ciascuna gli stessi due rami. Avendo dimostrato la possibilità dell'arbitraria scelta di  $G$ , è chiaro che basterà stabilir l'esistenza della funzione algebrica richiesta, quando i punti di due coppie, per es.  $A_1, B_1; A_2, B_2$ , tendono rispettivamente alle medesime posizioni limiti  $H_1, H_2$ , trascinandosi dietro le relative sostituzioni. Nè a cagione dei risultati topologici di Lüroth-Clebsch, i quali sono indipendenti da ogni questione di esistenza, è restrittivo il supporre, finchè  $p > 0$ , che le coppie  $A_1, B_1$  ed  $A_2, B_2$  permutino entrambe gli stessi rami  $u_1, u_2$ , e che questi quattro punti di diramazione sieno anzi i soli operanti su  $u_1$ . Astraendo allora da questi punti, i rami  $u_2, \dots, u_n$  restano connessi, e, ammesso dimostrato il teorema per le funzioni di genere  $p - 1$  ad  $n - 1$  rami, appena sia  $n \geq p + 2$ , si potrà costruire, in un piano per  $u$ , una curva  $E$  d'ordine  $n - 1$ , la quale si proietti da un centro  $O$ , sulla retta  $(n - 1)$ -pla  $u \equiv (u_2, u_3, \dots, u_n)$ , diramata nel modo assegnato nei punti  $A_3, B_3, \dots, A_\sigma, B_\sigma$ .

Conducasi la retta  $OH_1$ , e fra gli  $n - 1$  punti ov'essa taglia  $E$ , scelgasi quello,  $P$ , che si proietta sul ramo  $u_2$ ; e similmente su  $OH_2$  si scelga quel punto  $Q$  di  $E$ , che corrisponde ad  $u_2$ .

Posto  $a \equiv PQ$ , la curva composta  $E + a$  proiettasi da  $O$  su  $u$  secondo la retta  $n$ -pla  $(u_1, u_2, \dots, u_n)$  — ove  $u_1$  è la proiezione di  $a$  — ed è dira-

<sup>(15)</sup> Cfr. ad es. le mie citate *Lezioni*, pag. 196. Nell'edizione tedesca ho colmato una lacuna esistente in questo punto e che nelle *Lezioni* non avevo mancato di segnalare in modo esplicito.

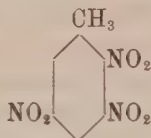
<sup>(16)</sup> Cfr. Enriques, *Sui moduli d'una classe ecc.* (citata), n. 1.

mata secondo il convenuto nei punti  $H_1, H_2, A_3, B_3, \dots, A_\sigma, B_\sigma$ . Una curva irriducibile  $C$ , d'ordine  $n$  e genere  $p$ , infinitamente prossima alla  $E + \alpha$  (nella quale i nodi  $P, Q$  si riguardino come inesistenti), proiettata da  $O$  su  $u$ , risolve la proposta questione di esistenza.

Si ha così un processo di riduzione da  $p$  a  $p-1$ , mediante il quale, avendo supposto che sia  $n \geq p+2$ , ci si riduce a dimostrare il teorema per le curve razionali. E per queste poi lo si stabilisce usufruendo del fatto che, assegnati su  $u$   $n-1$  punti di diramazione doppî  $H_1, H_2, \dots, H_{n-1}$ , e le sostituzioni permutanti in essi i rami  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , esiste sempre, in un piano per  $u$ , un  $n$ -latero  $L \equiv a_1 a_2 \dots a_n$ , che si proietta dal centro  $O$  su  $u$  secondo la retta  $n$ -pla  $(u_1, u_2, \dots, u_n)$  diramata nel modo prefissato. Una curva razionale irriducibile, d'ordine  $n$ , infinitamente vicina ad  $L$ , ove si riguardino come inesistenti i nodi di  $L$ , che danno per proiezioni i punti  $H$ , risponde allora alla questione di esistenza.

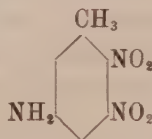
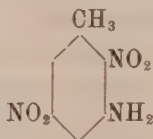
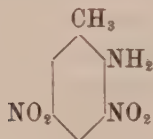
Chimica. — *Il quinto trinitrotoluene, ( $\epsilon$ ), e prodotti dinitroalogeno-sostituiti corrispondenti.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. A. CONTARDI.

Continuando le nostre ricerche intorno ai trinitrotolueni isomeri, per giungere alla preparazione dei due termini ancora ignoti, abbiamo voluto applicare ancora la reazione di sostituzione del gruppo nitrosilico a quello amidico in binitrotoluidine, convenientemente scelte, collo stesso procedimento da noi precedentemente usato <sup>(1)</sup>. Oggetto di questa Nota è lo studio del nuovo trinitrotoluene:



e di alcuni dinitroalogenotolueni corrispondenti.

Le dinitrotoluidine che per sostituzione del gruppo amidico col nitrosile possono dare il trinitrotoluene cercato, sono le seguenti:



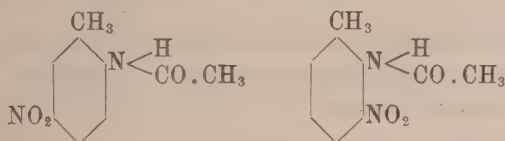
<sup>(1)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIII, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., fasc. 5°; fasc. 9°; 2° sem. fasc. 10°.



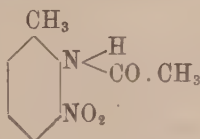
epperò le nostre precedenti esperienze ci hanno dimostrato che la sostituzione di un amido-gruppo con un nitrosile in un'amina aromatica nitrosostituita avviene assai facilmente quando il nitro-gruppo od i gruppi nitrici si trovano in posizione orto- o para- rispetto al gruppo amidico; difficilmente e con rese basse quando i nitro-gruppi si trovano nella posizione meta: era quindi naturale che si scegliesse come prodotto di partenza la prima di queste dinitro-toluidine; e ciò anche perchè già nota e facilmente ottenibile.

La binitrotoluidina 1.2.3.5 ( $\text{CH}_3$  in 1,  $\text{NH}_2$  in 2) era stata preparata da tempo <sup>(1)</sup> trattando l'etere etilico del dinitro-orto-cresolo con ammoniacca alcoolica. Allo scopo di poter disporre di quantità piuttosto grandi di questa binitrotoluidina, ne abbiamo studiati altri modi di preparazione.

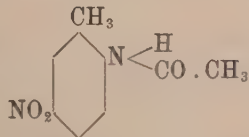
Era noto, dai lavori del Lellmann e del Würlhner <sup>(2)</sup>, che, se si tratta l'acetil-derivato dell'ortotoluidina con una miscela di acido nitrico ed acetico, si ottengono le due mononitroacetotoluididi isomere:



La miscela di queste due toluididi veniva fino ad ora lavorata, saponificando parzialmente con potassa caustica in soluzione alcoolica la miscela stessa, di modo che rimaneva inalterata, come più stabile, la nitrotoluidide:



che si separava dall'altra toluidina formatasi, per cristallizzazione dall'alcool, in granelli duri. Noi abbiamo seguito lo stesso processo di nitratura, ma abbiamo separato le due toluididi per cristallizzazione frazionata dall'alcool. Le porzioni meno solubili in questo solvente, ripetutamente ricristallizzate, danno la toluidide



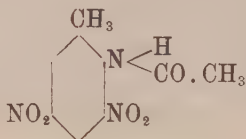
<sup>(1)</sup> Städel, Liebigs Annalen, 217, pp. 183-184.

<sup>(2)</sup> Liebigs Annalen, 228, pag. 240.

in brevi aghi bianchi, solubili a caldo in 15 parti di alcool e fusibili a 201°,6 gradi.

Dalle acque madri, per ripetute cristallizzazioni da soluzioni assai diluite, si ottiene la seconda nitroacetotoluidide cristallizzata in grossi prismi a tavole splendenti fusibili a 158°.

Se queste due acetotoluididi separatamente, o la loro miscela, si trattano con sei volte il loro peso di acido nitrico della densità 1,52 alla temperatura di 0°, versando dopo qualche ora il prodotto della reazione in ghiaccio finamente diviso, si ottiene la binitrotoluidide nuova:



Cristallizzata dall'alcool, si presenta in sottilissimi e brevi aghetti bianchi fusibili a 205°,2. La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,364.

Azoto cc. 55 a  $t = 5^\circ$   $h = 735^{\text{mm}}$ .

Azoto trovato 17,86 %

" calcolato per  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$  17,69 %.

Dalla dinitroacetotoluidide si può facilmente ottenere la corrispondente toluidina, riscaldando per 10 minuti a 105° con acido solforico concentrato preso nella proporzione di circa 6 volte il peso, e versando in acqua. La binitrotoluidina così preparata è purissima e fonde a 213°. È da notarsi che con anidride acetica non si era potuta trasformare mai la binitrotoluidina nel corrispondente acetilderivato.

Si può giungere anche direttamente alla dinitrotoluidina sopra descritta partendo dalla ortoacetotoluidina, introducendola, in piccole porzioni, in sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,52, mantenendo costantemente a 0° la miscela.

Il prodotto della reazione, dopo qualche ora, viene versato in ghiaccio, e il precipitato vien raccolto su filtro; si purifica cristallizzando dall'alcool. La resa è però assai scarsa.

Molto più convenientemente si arriva alla dinitrotoluidina cercata nitrando l'etere metilico od etilico dell'ortocresolo, e riscaldando questi eteri con ammoniacca alcoolica.

In un bicchiere di ferro smaltato, raffreddato con una miscela frigorifera, venivano introdotti 500 grammi di acido nitrico della densità 1,5. Il liquido era violentissimamente agitato mediante un'elica di vetro mossa da un motorino elettrico, e, goccia a goccia, veniva aggiunto l'etere etilico dell'orto-



cresolo, purissimo, bollente a 184°-184°,5; ogni goccia fa, in contatto collo acido nitrico, una piccola esplosione.

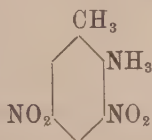
A reazione finita, versato in acqua il prodotto e lavatolo, lo si cristallizzava da alcool. Si ottennero, così, piccoli aghetti bianchi fusibili a 58°,4, estremamente sensibili alla luce, che li rende subito brunicci.

In modo perfettamente analogo, sostituendo l'etere metilico dell'ortocresolo a quello etilico, si preparò il dinitro-ortocresolato metilico, affatto simile nell'aspetto al precedente, meno sensibile alla luce e fusibile a 66°,5.

Preparammo ancora i due eteri del dinitro-cresolo sopra descritti, trattando con lo ioduro metilico od etilico il sale di argento del dinitro-ortocresolo; anche così si ottengono i due eteri, identici nelle proprietà a quelli avuti per nitrurazione diretta.

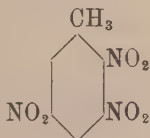
In questa preparazione ultima si deve però notare che la reazione tra lo ioduro alcoolico ed il sale di argento può diventare così violenta da produrre l'esplosione della massa; nè si può diluire lo ioduro alcoolico con un solvente inerte (alcool metilico assoluto, etere o benzolo), perchè in tal caso la reazione non si effettua più a temperatura ordinaria ed il riscaldamento produce profonda alterazione delle sostanze. Per raggiungere lo scopo, bisogna impiegare un grande eccesso di ioduro metilico, tanto, cioè, quanto basta per bagnare tutta la massa del sale di argento, trasformandola in una molle poltiglia.

Comunque ottenuti, i due eteri del dinitroortocresolo, per trattamento con ammoniaca alcoolica a freddo, dopo qualche giorno, o a 100° dopo qualche ora, danno quantitativamente la dinitrotoluidina



Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool in cui è pochissimo solubile, in piccoli aghi piatti di color giallo-limone chiaro, fusibili a 213°; è poco solubile in tutti i solventi organici generalmente usati.

*Trinitrotoluene (e)*



Si sospesero gr. 19 della dinitrotoluidina sopra descritta, finamente polverizzata, in gr. 35 di acido nitrico della densità 1,40, raffreddato il tutto

a 0°; la poltiglia ottenuta si fece attraversare da una corrente di vapori nitrosi, fino a che tutto si sciolse nel liquido verde formatosi. Fatta attraversare indi la soluzione da una rapida corrente d'aria, si scacciò l'eccesso dei vapori nitrosi; la soluzione di nuovo si intorbida, e precipita il nitrato del diazodinitrotoluene. La poltiglia si versò allora sopra ghiaccio pestato (3-4 chilogrammi) e si trattò con una soluzione di nitrito sodico (gr. 60 di nitrito sodico in gr. 500 di acqua). Immediatamente si svolgeva azoto e precipitava il trinitrotoluene formatosi. Dopo circa dodici ore di riposo in ambiente tiepido, si raccoglie il precipitato su filtro, lo si lava con acqua e si tratta il prodotto greggio con quattro volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,40 a bagnomaria per qualche tempo, e cioè fino a quando non più si svolgono vapori rossi. Per raffreddamento della soluzione nitrica, si ottengono bellissimi cristalli quasi bianchi; aspirati, lavati con acqua, ricristallizzati due volte dall'alcool, sono chimicamente puri e fondono costantemente a 97°,2. La resa è del 90 %.

Sottoposti alla determinazione dell'azoto gr. 0,123 di sostanza diedero:

Azoto cc. 19 a  $t = 8^\circ$   $h = 758^{\text{mm}}$ .

Azoto trovato = 18,53 %

"     calcolato per  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 = 18,50 \%$ .

Da una miscela di etere ed alcool il nuovo trinitrotoluene cristallizza in grossi prismi ben sviluppati, leggermente giallognoli.

Le costanti cristallografiche forniteci dal prof. Artini sono le seguenti:

Sistema rombico classe bipiramidale

$$a:b:c = 0,6363:1:0,3725.$$

Forme osservate

$$[100], \{001\}, \{110\}, \{101\}, \{201\}, \{121\}, \{241\}$$

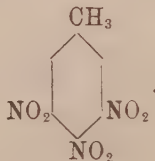
$$100.110 = 32^\circ, 28'$$

$$001.101 = 30^\circ, 21'.$$

Piano degli assi ottici  $\{010\}$ . Bisettrice acuta positiva normale a  $\{001\}$ .

Dispersione degli assi ottici appena sensibile:  $\epsilon < \nu$ .

Per il trinitrotoluene ( $d$ ) da noi descritto nella Nota precedente <sup>(1)</sup>, avente la costituzione



i dati cristallografici ottenuti dal prof. Artini sono i seguenti:

<sup>(1)</sup> Körner e Contardi, loc. cit.



Sistema monocline classe prismatica

$$a:b:c = 1,4275:1:0,9176$$

$$\beta = 58^{\circ},36'.$$

Forme osservate:

$$\{100\}, \{110\}, \{001\}, \{\bar{1}11\},$$

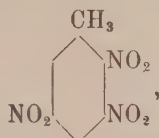
$$100.110 = 50^{\circ},37',$$

$$100.001 = 58^{\circ},36',$$

$$\bar{1}11.\bar{1}10 = 54^{\circ},7'.$$

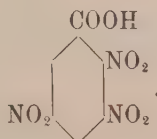
Sfaldatura perfetta, abbastanza facile, secondo  $\{001\}$ . Piani degli assi ottici normali al piano di simmetria. Dalla faccia di sfaldatura escono, alquanto obliquamente, le bisettrici acute negative. Dispersione orizzontale percettibile ma debole. Dispersione degli assi ottici piuttosto forte:  $\rho > \nu$ .

Il *trinitrotoluene*



sciolto in acetone, per aggiunta di qualche goccia di ammoniacca, dà una colorazione rosea da prima, poi rossa, poi bruna fino al nero. Reagisce colla massima facilità cogli alcali.

Coll'ammoniaca alcoolica a freddo elimina un nitrosile sostituendola con un gruppo amidico e rigenerando così la dinitrotoluidina dalla quale si era partiti. Sottoposto all'ossidazione, dà l'acido trinitrobenzoico corrispondente:



Si sospesero gr. 10 di trinitrotoluene in gr. 500 di acido solforico della densità 1,8; indi, scaldando la massa a  $50^{\circ}$ , si aggiunsero a poco a poco gr. 14 di acido cromico e si mantenne il tutto caldo a questa temperatura fino a scomparsa dei cristalli dell'ossidante. Si versò indi in ghiaccio evitando ogni riscaldamento e la soluzione acquosa risultante si estrasse con etere. Il liquido eterico, lavato con poca acqua ed evaporato, dà un residuo oleoso che in breve solidifica in una massa cristallina e quasi bianca. Cristallizzato dall'acqua a  $65^{\circ}$ - $70^{\circ}$ , si separa sotto forma di lamine rombe splendenti, larghissime, che all'aria sfioriscono perdendo acqua di cristallizzazione.

I cristalli laminari fondono a 82° e contengono due molecole di acqua di cristallizzazione. Disidratato completamente riscaldando da principio a 60° in una corrente di aria secca, poi a 100°, l'acido fonde a 171°.

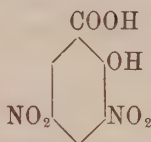
Sottoposti gr. 0,198 di sostanza alla determinazione dell'azoto, si ebbe:

Azoto cc. 28 a  $t = 17^{\circ}$   $h = 753^{\text{mm}}$ .

Azoto trovato 16.28 %;

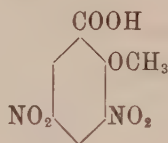
"     calcolato per  $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5 = 16,3\%$ .

Bollito con acqua, l'acido trinitrobenzoico si altera sostituendo con un ossidrile, il nitro- gruppo in posizione orto rispetto al carbossile e si ottiene così l'acido dinitrosalicilico



identificato per il punto di fusione, trovato a 166° (Salkowski dà 165°), la colorazione rossa che fornisce coi sali ferrici, e le proprietà dei sali di Bario.

L'acido trinitrobenzoico scaldato con alcool metilico assoluto in tubi chiusi per alcune ore a 125° perde un gruppo  $\text{NO}_2$  sostituendolo con  $\text{OCH}_3$  in modo da trasformarsi nell'acido



non ancor descritto che si ottiene in splendentissimi cristalli tabulari che fondono a 132°.

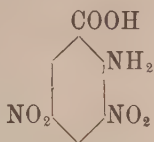
L'acido trinitrobenzoico trattato con ammoniaca alcoolica genera il sale ammonico dell'acido binitro antranilico, sale che cristallizza anidro dalla soluzione alcoolica sotto forma di cristalli aghiformi arranciati, mentre dall'acqua lo si ottiene di color più chiaro con una molecola di acqua di cristallizzazione.

Gr. 1,361 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,091 di acqua corrispondente a 6,7% di acqua, mentre per 1 mol. si calcolano 6,86%.

Se in questa reazione invece dell'ammoniaca alcoolica si impiega quella acquosa si ottiene lo stesso sale misto a molto dinitro salicilato ammonico.

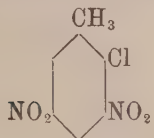


Dal primo, facilmente si può acidificando con un acido minerale giungere all'acido metadinitroortoacidobenzoico

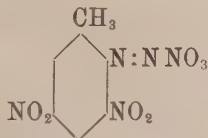


fusibile a 256°.

*Clorodinitrotoluene.*



Si ottenne trattando il nitrato del diazodinitrotoluene



preparato nel modo sopra descritto con cloruro RAMICO in soluzione acquosa in presenza di molto ghiaccio. Dopo cessato lo sviluppo dell'azoto, si raccoglie su filtro il precipitato, si lava, si distilla in corrente di vapore, indi il prodotto ottenuto si cristallizza dall'alcool (3 di sostanza in 10 di alcool). Per raffreddamento da questo solvente si hanno sottili aghetti leggermente paglierini; per evaporazione lenta di miscela di alcool ed etere, si hanno grossi prismi fusibili a 65°.

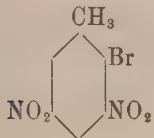
Sottoposti gr. 0,1804 alla determinazione dell'azoto, diedero:

Azoto cc. 20,6 a  $t = 17^\circ$   $h = 755^{\text{mm}}$ .

Azoto trovato 12,99 %.

" calcolato per  $C_7H_5N_2O_4Cl$  12,90 %.

*Bromodinitrotoluene.*



Si ottiene in modo analogo al precedente, sostituendo il cloruro col bromuro ramico.

Distilla facilmente in corrente di vapore e si scioglie nell'alcool soltanto nelle proporzioni di 1 a 4. Puro, si presenta, se cristallizzato da etere ed alcool, in grossi prismi giallo-chiari fusibili a 95°.

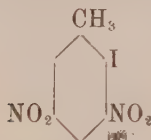
Sottoposti alla determinazione dell'azoto gr. 0,227 di sostanza, diedero:

Azoto cc. 21 a  $t = 12^\circ$   $h = 752$ .

Azoto trovato 10,88 %.

" calcolato per  $C_7H_5N_2O_4Br$  10,72 %.

*Iododinitrotoluene.*



Si preparò in modo analogo ai precedenti; solo, in questo caso occorre separare per filtrazione il nitrato del diazodinitrotoluene dall'eccesso di acido nitrico.

Il sale, sospeso in acqua e ghiaccio, venne trattato con ioduro di potassio in soluzione acquosa. Il precipitato formatosi, raccolto su filtro e lavato, fu distillato in corrente di vapore e cristallizzato da alcool. Dall'alcool ed etere si ottengono piccole tavole raggruppate, di color giallo-limone arico; se nella miscela solvente prevale l'etere, allora si separa in prismi isolati, lunghi, fusibili a 119°,5.

Sottoposti alla determinazione di azoto, si ebbe:

Sostanza impiegata gr. 0,378.

Azoto cc. 28,2 a  $t = 5^\circ$   $h = 753$ .

Azoto trovato = 9,10 %.

" calcolato per  $C_7H_5N_2O_4I$  = 9,12 %.

Questi tre binitroalogenotolueni, e quelli da noi già descritti e corrispondenti al trinitrotoluene 1.3.4.5 ( $CH_3$  in 1), sono studiati cristallograficamente dal prof. Artini, e dettagliatamente saranno quanto prima da lui descritti.

Un'altra nostra Nota tratterà del sesto trinitrotoluene, che abbiamo ottenuto in modo analogo partendo da altri materiali convenientemente scelti.



Botanica. — *Un caso interessante di variazione nel fiore di una Iris.* Nota del Socio R. PIROTTA.

Da molti anni seguo il modo di comportarsi di alcune forme di *Iris* a fiore bianco allo scopo di trovarne l'origine, che è molto discussa.

Le osservazioni hanno dato modo di rilevare non pochi fatti interessanti, tra i quali la comparsa più o meno frequente di striature, macchioline, e macchie più o meno vistose di color più o meno violaceo sui tepali e sugli stili (<sup>1</sup>). Dalle osservazioni continuate fino ad oggi colla massima cura ho potuto stabilire:

1°) che i medesimi individui producono ora fiori di color bianco puro, ora fiori con macchioline, lineette, linee o macchie più grandi e anche vistose;

2°) che le piante che in un dato anno portarono fiori macchiati, li produssero di color bianco puro nel successivo o nei successivi periodi vegetativi;

3°) che la forma, l'ampiezza, la posizione e il numero delle macchie varia anche nella medesima infiorescenza e nei successivi periodi vegetativi.

Quest'anno però ho potuto osservare nelle mie *Iris* un caso di variazione del colore dei fiori molto differente da tutti gli altri fino ad ora osservati, il quale per questo suo interesse merita di essere particolarmente fatto conoscere.

Una piccola ceppaia proveniente da un pezzo unico di rizoma che lo scorso anno aveva portati fiori tutti uniformemente colorati, cioè bianchi, ha prodotto quest'anno nel mese di aprile due germogli fiorali, dei quali uno portò quattro fiori uniformemente colorati come quelli dello scorso anno, l'altro portò pure quattro fiori, ma colorati di bianco e di violetto. Di questi quattro fiori, due, fioriti per i primi e cioè, il terminale e quello mediano per posizione fra i tre laterali, si mostravano divisi da un piano parallelo all'asse florale in due metà simmetriche, una bianca, l'altra violacea. E precisamente la metà bianca comprendeva metà di un tepalo barbato e metà del corrispondente stilo, un tepalo eretto, un tepalo barbato e il corrispondente stilo, e metà di un tepalo eretto; la metà violacea comprendeva metà di questo tepalo eretto, un tepalo barbato col corrispondente stilo e metà di un tepalo eretto. Cosicché, considerato l'intero fiore nella posizione normale delle sue parti, dei cicli trimeri fiorali, quello costi-

(<sup>1</sup>) Di questo fatto è data notizia fin dal 1909, nella Nota inserita in questi stessi Rendiconti, vol. XVIII, ser. 5<sup>a</sup>, pag. 481.

tuito dai tepali barbati, ne presentava successivamente uno bianco, un altro viola e il terzo per metà bianco, e per metà viola; lo stesso, ma in senso opposto, offriva il ciclo fatto dai tepali eretti; e così ma disposti come le parti del giro esterno, il ciclo fatto dagli stili, colle relative appendici. Lo stesso modo di distribuzione della colorazione, offre il ciclo dei tre stami, benchè meno marcatamente.

La barba è però simile in tutti e tre i tepali; mentre la reticolatura della parte inferiore dei tepali è violacea su fondo bianchiccio nei tepali o parti violacee, verde, giallognola nei tepali o parti bianche.

Gli altri due fiori deviano più o meno dal tipo dei due precedenti. Uno infatti, quello più vicino al terminale, ha un tepalo eretto bianco, un altro violaceo, il terzo per metà bianco, per l'altra metà soltanto in parte e leggermente violaceo, con una striscia cioè che da un lato va verso la base del disco e per tutta l'unghia; degli stili uno è bianco, l'altro violaceo, il terzo metà bianco e metà violaceo. Dei tepali barbati uno è bianco, l'altro violaceo, il terzo metà bianco, metà violaceo. Il quarto fiore, il più basso di tutti, presenta due dei tepali barbati bianchi ed uno violaceo, e degli eretti uno è bianco, l'altro quasi metà bianco e metà violaceo, prolungandosi il colore violaceo sulla estremità superiore dell'altra metà del disco, l'ultimo bianco per circa due terzi violaceo nel resto. Dei tre stili, due sono bianchi, il terzo violaceo.

Diverse sono le spiegazioni che si possono proporre del caso or ora illustrato, secondochè si voglia considerare una variazione individuale o una variazione da incrocio. Ma poichè la questione è legata ad altri fatti osservati, mi riservo di discutere il significato ed il valore di questo caso di variazione del colore del fiore in un lavoro di prossima pubblicazione intorno alle diverse sorta di variazioni osservate in queste *Iris*.

**Fisica.** — *Sul processo per rendere stabile il funzionamento dei tubi Röntgen mediante l'assorbimento dell'anidride carbonica* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrispondente P. CARDANI.

Nella mia ultima Nota <sup>(2)</sup>, nella quale ho reso conto dei fenomeni che si osservano nei tubi Röntgen quali provengono dalle fabbriche, quando, dopo averli aperti e collegati subito con un manometro ed una pompa, si sottopongono al riscaldamento e al passaggio delle correnti di un rocchetto di induzione, ho dimostrato come dagli elettrodi si svolga una notevolissima quantità di gas, che, col proseguire del processo, va da prima diminuendo con sufficiente rapidità fino a ridursi, dopo parecchi giorni, sensibilmente nulla;

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Parma.

<sup>(2)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIV, 1° semestre, fascicolo II. Seduta del 17 gennaio 1915.



ma ho altresì fatto notare che, anche quando gli elettrodi sembrano esauriti, col riposo l'emissione del gas per il passaggio delle scariche riprende, così che la pressione aumenta e conseguentemente cessa anche l'emissione dei raggi X. D'altra parte ho dimostrato che il gas che veniva emesso dagli elettrodi non era costituito nè dall'aria, nè dalle combinazioni dei gas che si trovano nell'aria.

Sebbene mi sembrasse molto strano che i tubi provenienti dalle migliori fabbriche, e che presentano così notevole stabilità di funzionamento, dovessero dar luogo ad una così considerevole emissione di gas da parte degli elettrodi, qualora fossero stati precedentemente esauriti, per il solo fatto di esser questi rimasti per qualche tempo in presenza dell'aria atmosferica, tuttavia ho creduto conveniente di procedere fino in fondo e vedere se col processo finora seguito mi riusciva di riottenere la loro perfetta stabilità di funzionamento.

Per questo ho portato la temperatura del tubo col quale avevo fatto le precedenti esperienze fino a  $400^{\circ}$ , ed ho cercato di accelerare l'emissione del gas residuo, sia col passaggio delle scariche, sia col funzionamento della pompa Gaede spingendo la rarefazione al massimo limite. Ma dopo parecchi giorni di lavoro mi accorsi che pochissimo si era guadagnato: lasciando il tubo in riposo per alcune ore, riprendeva sempre l'emissione del gas da parte degli elettrodi e presso a poco nella stessa misura. Siccome questo gas non veniva riassorbito, gli aumenti di pressione si andavano sommando: così, non ostante il lunghissimo processo di esaurimento fatto subire agli elettrodi, mandando per alcuni minuti le scariche del rocchetto ad intervalli di alcune ore, la pressione in quattro giorni era salita dal valore di 625 (pari a 0,052 mm. di mercurio) al valore di 2714 (pari a 0,226 mm. di mercurio), nè l'aumento accennava ad arrestarsi.

Tuttavia l'aspetto, che presentava ora il tubo al passaggio delle scariche, era assolutamente diverso da quello che presentava all'inizio del processo al quale lo aveva sottoposto. Mentre, da principio, a questa stessa pressione di 0,226 mm. di mercurio, la luce che invadeva tutto il tubo era di un colore bianco azzurrognolo ed il fiocco sul catodo quasi bianco, ora la luce diffusa nel tubo era di un magnifico colore verde-mare ed il fiocco sul catodo era di un colore rosso vivo.

L'analisi spettroscopica mi dimostrò che parecchie di quelle righe, che avevo riferite nella mia precedente Nota, erano scomparse, ed erano rimaste tre sole righe, quelle precisamente appartenenti all'idrogeno. Dunque gli elettrodi, da principio, emettono un altro gas che poi col riscaldamento, con le scariche e col funzionamento della pompa, si va eliminando; e alla fine il gas che viene emesso è soltanto idrogeno.

Tutti questi fatti mi convinsero che il processo seguito nella costruzione dei tubi Röntgen per ottenerne la stabilità non era quello che gene-

ralmente si ritiene <sup>(1)</sup>: non era possibile che per costruire un tubo Röntgen si dovesse seguire un processo di esaurimento degli elettrodi di alluminio così lungo e penoso. Ho quindi pensato che questo processo potesse esser molto diverso e potesse consistere nel saturare gli elettrodi con qualche altro gas che impedisse la emissione dell'idrogeno. Questa idea veniva avvalorata dai risultati che io aveva ottenuti, e di cui renderò prossimamente conto, sull'autorarezazione che si produce nei tubi per l'assorbimento di vari gas da parte degli elettrodi di alluminio per il passaggio delle scariche, autorarezazione che può raggiungere vuoti molto spinti, da oltrepassare anche quella pressione per la quale avviene il massimo di emissione dei raggi X. Tra questi gas, uno di quelli maggiormente assorbiti era l'anidride carbonica, la quale si dissocia rapidamente per il passaggio delle scariche, come vedremo in seguito, in ossigeno ed ossido di carbonio: di questi due gas, l'ossigeno viene assorbito per primo, poi l'ossido di carbonio: e l'aspetto del tubo al passaggio delle scariche, quando conteneva l'ossido di carbonio, era del tutto simile a quello che si aveva col gas emesso dagli elettrodi nei primi giorni del processo da me seguito per ottenerne l'esaurimento dai gas occlusi.

L'analisi spettroscopica avrebbe potuto assicurarmi se realmente la stabilità di funzionamento dei tubi Röntgen fosse dovuta all'assorbimento dell'anidride carbonica o, meglio, dell'ossido di carbonio: infatti, se nella costruzione dei tubi Röntgen l'emissione dell'idrogeno da parte degli elettrodi di alluminio venisse eliminata saturando gli elettrodi stessi con l'ossido di carbonio, è chiaro che sottoponendo i tubi, che così fossero stati preparati, al riscaldamento e al passaggio delle scariche a temperature elevate, il gas, che da prima doveva svolgersi, doveva esser evidentemente l'ossido di carbonio, e quindi esser visibili allo spettroscopio le sole righe di questo gas; in seguito, proseguendo l'esaurimento degli elettrodi dall'ossido di carbonio, doveva cominciare anche l'emissione dell'idrogeno ed aversi nello spettroscopio lo spettro sovrapposto dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno; infine, quando tutto l'ossido di carbonio fosse stato eliminato, il gas emesso dagli elettrodi doveva ridursi soltanto all'idrogeno, e allo spettroscopio doveva osservarsi il solo spettro di questo gas. A quest'ultimo risultato, come già dissi, ero pervenuto: si trattava dunque di seguire con l'analisi spettroscopica le modificazioni dello spettro del gas emesso dagli elettrodi prima di arrivare alla sola emissione dell'idrogeno.

Ho cominciato col mandare nel tubo, col quale aveva fatte le precedenti esperienze dell'anidride carbonica. Dopo aver ottenuto la dissociazione per il passaggio delle scariche e l'assorbimento dell'ossigeno, ho esaminato con cura lo spettro del gas rimasto, cioè dell'ossido di carbonio: esso era costituito da sei righe, delle quali quattro molto brillanti e due più larghe e più

<sup>(1)</sup> Vedi, per esempio, I. Stark, *Die Elektrizität in Gasen*, 1902, pag. 17.



deboli verso il violetto, e di uno spettro a colonnato nella regione meno rifrangibile; delle sei righe fissai la posizione.

Indi ho staccato il tubo finora adoperato; ne apersi un nuovo saldandolo subito al manometro ed alla pompa, ed ho ricominciato il processo già descritto nella precedente Nota, riscaldandolo successivamente, progressivamente e per diversi giorni di seguito, alle temperature di 100°, 200°, 300° e 400° ed aiutando colle scariche l'emissione del gas.

I risultati dell'analisi spettroscopica furono quelli che avevo preveduti; e, cioè, da principio, eliminata l'aria che era rimasta aderente alle superfici degli elettrodi, il gas emesso presentava il solo spettro dell'ossido di carbonio: in seguito si aggiunsero allo spettro dell'ossido di carbonio le righe dell'idrogeno; alla fine scomparve lo spettro dell'ossido di carbonio e rimase solo quello dell'idrogeno.

Come prova definitiva, ho collocato un ottimo tubo Röntgen in una scatola di amianto, e lo portai a 200° per fare uscire col semplice riscaldamento un po' del gas contenuto negli elettrodi; dopo un'ora di riscaldamento, lo lasciai raffreddare e vi mandai la corrente del rocchetto. La luce, che invadeva tutto il tubo, presentava il solito aspetto bianco-azzurrognolo; e l'analisi spettroscopica mi confermò che il gas emesso era ossido di carbonio.

Da tutto quanto precede, risulta dunque manifesto che la stabilità nel funzionamento dei tubi Röntgen per l'emissione dei raggi X si doveva ottenere facendo assorbire dagli elettrodi una sufficiente quantità di ossido di carbonio: non mi restava quindi che sottoporre queste conclusioni al controllo dell'esperienza.

Ho fatto la massima rarefazione possibile nel tubo; indi, escluso il tubo e il manometro, ho mandato per diverse volte, nella pompa, dell'anidride carbonica ben secca: finalmente, ridotta convenientemente la pressione, ho ristabilito la comunicazione tra la pompa e il rimanente dell'apparecchio. Preparate così le cose, ho di nuovo esclusa la pompa ed ho mandato le scariche nel tubo, avendo sempre cura, mentre funzionava il rocchetto, di tener chiuso il rubinetto di comunicazione tra il tubo ed il manometro per evitare che la scarica potesse qualche volta propagarsi, non ostante le precauzioni prese e riferite nella precedente Nota, al mercurio del manometro,

Nel seguente prospetto sono riportati: nella prima colonna, indicata con la lettera T, la durata, in minuti primi, di funzionamento del rocchetto; nella seconda, indicata con  $\Delta T$ , il numero dei minuti primi trascorsi tra due letture consecutive della pressione: nella terza il numero  $n$  delle divisioni lette nella provetta di Mach-Leod (ricorderò che il livello del mercurio veniva sempre condotto nel ramo esterno sul piano orizzontale passante per lo zero della graduazione); nella quarta colonna i valori di  $w^2$  proporzionali alla pressione P, il cui vero valore in mm. di mercurio si otterrebbe dividendo  $w^2$  per 12.000, come è indicato nella mia Nota precedente; nella

quinta colonna le differenze  $\Delta P$  della pressione tra due letture consecutive; nella sesta il valore del rapporto  $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ , per vedere l'andamento dell'assorbimento.

T	$\Delta T$	w	P	$\Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta T}$	T	$\Delta T$	w	P	$\Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta T}$
0		85,5	7310			211	20	76,0	5776	— 621	— 31
1	1	100,0	10000	+ 2690	+ 2690	231	20	72,0	5184	— 592	— 30
2	1	104,0	10816	+ 816	+ 816	251	20	67,0	4489	— 695	— 35
3	1	106,0	11236	+ 420	+ 420	271	20	63,0	3969	— 520	— 26
4	1	107,0	11449	+ 213	+ 213	291	20	59,0	3481	— 488	— 24
6	2	107,0	11449	0	0	311	20	54,0	2916	— 565	— 28
11	5	106,0	11236	— 213	— 42	331	20	50,0	2500	— 416	— 21
21	10	104,0	10816	— 420	— 42	351	20	45,5	2070	— 430	— 22
31	10	102,8	10567	— 249	— 25	371	20	41,2	1697	— 373	— 19
41	10	102,8	10567	0	0	391	20	38,0	1444	— 253	— 13
51	10	101,3	10267	— 300	— 30	411	20	35,8	1282	— 162	— 8
61	10	100,0	10000	— 267	— 27	431	20	33,8	1142	— 140	— 7
71	10	99,0	9801	— 199	— 20	451	20	32,0	1024	— 118	— 6
91	20	96,2	9254	— 547	— 27	491	40	29,5	870	— 154	— 4
111	20	93,2	8686	— 568	— 28	551	60	26,2	686	— 184	— 3
131	20	90,0	8100	— 556	— 29	596	45	24,8	615	— 71	1,6
151	20	87,4	7639	— 461	— 23	616	20	24,0	576	— 39	1,9
171	20	83,8	7022	— 617	— 31	736	120	21,5	462	— 114	0,9
191	20	80,0	6400	— 622	— 31	756	20	21,0	441	— 21	1,0

Dallo specchio si vede che la pressione nei primi minuti è aumentata nel rapporto di  $\frac{11449}{7310} = 1,5$ , indicando che l'anidride carbonica si è dissociata in ossigeno ed ossido di carbonio. L'assorbimento, da prima più rapido per la presenza dell'ossigeno, si mantiene poi sensibilmente proporzionale al tempo, quando il gas che viene assorbito è quasi del tutto costituito dall'ossido di carbonio, e soltanto a pressioni relativamente basse esso diminuisce, finchè cessa del tutto e la pressione diventa costante.

Dopo questo primo assorbimento di anidride carbonica, il tubo appariva già molto più stabile di prima: lasciati, cioè, gli elettrodi in riposo per molte ore, riprese bensì l'emissione dell'idrogeno (la cui presenza si rivelava per una leggera colorazione rosea del fiocco aderente al catodo), ma in quantità molto minore di quella che si aveva precedentemente. Ciò dimostrava che la quantità di ossido di carbonio assorbita dagli elettrodi non era ancora sufficiente per impedire del tutto l'emissione dell'idrogeno: ho quindi proseguito per parecchie volte di seguito a mandare, con lo stesso procedimento prima descritto, anidride carbonica nel tubo provocandone poi l'assorbimento col passaggio delle scariche: ho così potuto ottenere finalmente il tubo stabile per molte ore a quella pressione per la quale era anche massima la emissione dei raggi X.

Trovato in tal modo il processo per ottenere la stabilità di funzionamento dei tubi Röntgen, ho creduto opportuno di esaminare se fosse proprio

necessario, per avere l'assorbimento dell'anidride carbonica, di riscaldare preventivamente i tubi ed esaurirne gli elettrodi, ovvero se il processo avvenisse egualmente anche senza alcun preventivo trattamento. Ho per ciò staccato il tubo, col quale avevo fatto tutte le esperienze prima riportate, e ne ho saldato un altro nuovo di 12 cm. di diametro, che non aveva mai subito alcun trattamento speciale e nel quale per ciò gli elettrodi erano sempre rimasti in contatto con l'aria atmosferica.

Fatta la massima rarefazione possibile, ho mandato nel tubo anidride carbonica a pressione piuttosto elevata; ed ho quindi fatto funzionare il rocchetto, mantenendo, al solito, l'anticatodo isolato. I fenomeni si presentarono in modo analogo a quelli osservati nel tubo precedente, dove gli elettrodi erano stati così lungamente esauriti: soltanto l'aumento iniziale della pressione fu molto superiore di quello che si avrebbe dovuto avere per la dissociazione dell'anidride carbonica, indicando che per il passaggio delle correnti del rocchetto si sprigionavano da principio quei gas che erano rimasti aderenti agli elettrodi per la loro lunga permanenza in contatto con l'aria atmosferica. Dopo cominciò il solito assorbimento che si protrasse fino al principio dei raggi X. Siccome però il tubo non si presenta del tutto stabile, ho mandato una seconda volta l'anidride carbonica. Nel seguente prospetto è riportata intera questa seconda serie: le lettere poste in testa alle varie colonne hanno lo stesso significato che nei quadri precedenti.

T	$\Delta T$	w	P	$\Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta T}$
0		82,8	6856		
50	50	101,0	10201	+ 3345	+ 669
100	50	100,5	10100	— 101	— 2,0
200	100	98,0	9604	— 496	— 4,9
300	100	95,5	9120	— 484	— 4,8
400	100	92,9	8630	— 490	— 4,9
500	100	90,1	8118	— 512	— 5,1
600	100	87,2	7604	— 514	— 5,1
700	100	83,9	7039	— 565	— 5,6
800	100	80,7	6512	— 527	— 5,3
900	100	77,5	6006	— 506	— 5,1
1000	100	74,2	5506	— 500	— 5,0
1100	100	70,6	4984	— 522	— 5,2
1200	100	66,6	4436	— 548	— 5,5
1300	100	62,4	3894	— 542	— 5,4
1400	100	57,5	3306	— 488	— 4,9
1500	100	50,5	2550	— 756	— 7,6
1600	100	43,5	1892	— 658	— 6,6

T	$\Delta T$	w	P	$\Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta T}$
1700	100	37,3	1391	— 501	— 5,0
1800	100	31,2	973	— 418	— 4,2
1900	100	26,6	708	— 465	— 2,6
2000	100	24,2	586	— 122	— 1,2
2100	100	22,9	524	— 62	— 0,6
2200	100	21,8	475	— 49	— 0,5
2300	100	21,3	454	— 21	— 0,2
2400	100	20,5	420	— 34	— 0,3
2500	100	20,0	400	— 20	— 0,2
2600	100	19,3	372	— 28	— 0,3
2700	100	18,7	350	— 22	— 0,2
2800	100	18,3	335	— 15	— 0,15
2900	100	17,9	320	— 15	— 0,15
3000	100	17,3	299	— 21	— 0,2
3100	100	16,8	282	— 17	— 0,17
3200	100	16,5	272	— 10	— 0,1
3400	200	16,0	256	— 16	— 0,08

Dopo altre 5 ore di funzionamento del rocchetto, la pressione da 256 (pari a 0,011 mm. di mercurio), è discesa, a 246 (pari a 0,020 mm. di mercurio); e a questo valore rimase stazionaria nei due giorni successivi, non ostante che le scariche avessero attraversato il tubo per oltre 12 ore.



Il tubo presentava l'aspetto dei soliti tubi Röntgen: l'emissione dei raggi X cominciò a rivelarsi, all'elettrometro, alla pressione di 392, pari a 0,033 mm. di mercurio, e alla pressione di 246 (pari a 0,020 mm. di mercurio) era già molto abbondante, così che, lasciando l'ago dell'elettrometro isolato per 5 secondi mentre le correnti del rocchetto passavano nel tubo, si aveva una deviazione di 80 divisioni per la carica portata dagli ioni prodotti dalla radiazione X. Anche coi tubi provenienti dalle fabbriche si ottennero, nelle stesse condizioni di corrente, deviazioni dello stesso ordine di grandezza: ma per quanto riguarda la relazione tra l'emissione dei raggi X e la pressione, riferirò in un'altra Nota, influendo molte circostanze sulla pressione corrispondente alla massima emissione dei raggi X.

Come ho già detto, altri gas vengono rapidamente assorbiti dagli elettrodi, oltre l'anidride carbonica; ma se con questi altri gas si possa ottenere la stabilità di funzionamento dei tubi Röntgen, è argomento di cui mi occuperò in seguito.

**Matematica.** — *Sopra un teorema d'unicità relativo alla equazione delle onde sferiche.* Nota di S. ZAREMBA, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. Allargando un po' il significato d'un termine comunemente usato, chiameremo *equazione delle onde sferiche* l'equazione alle derivate parziali seguente:

$$(1) \quad \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0.$$

Ci proponiamo di dimostrare un teorema fondamentale nella teoria di quegli integrali della (1), i quali si presentano nella fisica-matematica.

Considereremo le variabili

$$(2) \quad x_1, x_2, \dots, x_n, t$$

come le coordinate cartesiane ortogonali d'un punto in uno spazio euclideo (E) di  $n + 1$  dimensioni.

2. Siano

$$(3) \quad A_1, A_2, \dots, A_n, B$$

$n + 1$  funzioni delle variabili (2), ben definite nell'interno e sul contorno (S) di un campo limitato (D), situato nello spazio (E).

Quando il contorno (S) di (D) e le funzioni (3) soddisfano a certe condizioni di regolarità, che sembra superfluo di enunciare, si ha, secondo un teorema noto, la relazione:

$$(4) \quad \int_{(D)} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\partial A_i}{\partial x_i} + \frac{\partial B}{\partial t} \right\} dx = - \int_{(S)} \left\{ \sum_{i=1}^n \alpha_i A_i + \beta B \right\} ds,$$

designando con  $dx$  l'elemento di volume dello spazio (E), con  $ds$  l'elemento di superficie del contorno (S) e con

$$(5) \quad \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \beta$$

i coseni-direttori della normale a (S), diretta verso l'interno del campo (D). Le funzioni (5) sono legate fra loro dalla nota equazione:

$$(6) \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 + \beta^2 = 1.$$

Sia  $u$  una funzione continua, ben definita nell'interno e sul contorno (S) del campo (D), avendo, nell'interno del campo (D), delle derivate continue dei due primi ordini.

Supponiamo inoltre che le derivate del primo ordine della funzione  $u$  siano limitate e godano della proprietà seguente: quando un punto  $(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$ , situato nell'interno del campo (D), tende verso un punto M del contorno (S) di codesto campo, le derivate

$$(7) \quad \frac{\partial u}{\partial x_1}, \frac{\partial u}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial u}{\partial x_n}, \frac{\partial u}{\partial t}$$

tendono verso limiti determinati, eccettuato al più, per M, un certo insieme di misura superficiale eguale a zero. Ciò posto, è lecito di convenire che, per un punto M situato in (S), i simboli (7) rappresentano i limiti delle derivate corrispondenti quando il punto  $(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$  tende verso il punto M, rimanendo nell'interno del campo (D).

Posto

$$(8) \quad \begin{cases} A_i = \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial u}{\partial x_i} & (i = 1, 2, \dots, n) \\ B = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\}, \end{cases}$$

si avrà:

$$(9) \quad \sum_{i=1}^n \frac{\partial A_i}{\partial x_i} + \frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right\}.$$

Ora ammettiamo che la funzione  $u$ , pur soddisfacendo alle suddette ipotesi, verifichi inoltre l'equazione (1) nell'interno del campo (D). Dalle (4), (8) e (9) si avrà

$$(10) \quad \int_{(S)} \left[ \frac{\partial u}{\partial t} \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\partial u}{\partial x_i} - \frac{1}{2} \beta \left\{ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\} \right] ds = 0.$$

3. Consideriamo il caso particolare in cui una parte ( $S_1$ ) di ( $S$ ) è una caratteristica <sup>(1)</sup> della (1) e designiamo con ( $S'$ ) il resto del contorno del campo (D). Per la proprietà specifica delle caratteristiche della (1), si avrà

$$(11) \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 - \beta^2 = 0$$

in ogni punto regolare della parte ( $S_1$ ) di ( $S$ ); quindi, in ciascuno di tali punti, si avrà dalla (6):

$$(12) \quad \beta^2 = \frac{1}{2}.$$

Tenendo conto delle (11) e (12) si vede subito che sia:

$$(13) \quad \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\partial u}{\partial x_i} - \frac{1}{2} \beta \left\{ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\} = \\ = - \beta \sum_{i=1}^n \left( \alpha_i \frac{\partial u}{\partial t} - \beta \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2. \end{aligned}$$

Non è forse inutile di far notare che dalla (12) *non* segue che su ( $S_1$ ) la funzione  $\beta$  sia necessariamente costante: in fatti può darsi che su una parte di  $S_1$  si abbia

$$\beta = \frac{+1}{\sqrt{2}}$$

e sul resto

$$\beta = \frac{-1}{\sqrt{2}}.$$

ma noi considereremo soltanto il caso nel quale la funzione  $\beta$  ammette su ( $S_1$ ) un solo dei due valori precedenti. Ciò posto, basta tener conto della (13) per ricavare dalla (10) la seguente:

$$(14) \quad \begin{aligned} \beta \int_{(S_1)} \sum_{i=1}^n \left( \alpha_i \frac{\partial u}{\partial t} - \beta \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 ds = \\ = \int_{(S')} \left[ \frac{\partial u}{\partial t} \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\partial u}{\partial x_i} - \frac{1}{2} \beta \left\{ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\} \right] ds. \end{aligned}$$

(<sup>1</sup>) Per la teoria delle caratteristiche si può consultare l'opera di J. Hadamard, *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique* (Paris, 1903, A. Hermann).



Ecco perchè codesta equazione è interessante: *se l'integrale esteso alla parte (S') di (S) è eguale a zero, ne segue che, su (S<sub>1</sub>), si ha*

$$(15) \quad \alpha_i \frac{\partial u}{\partial t} - \beta \frac{\partial u}{\partial x_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

*donde risulta che, su (S<sub>1</sub>), la funzione u è costante.*

4. Dal risultato testè ottenuto si possono dedurre varie importanti conseguenze, ma, per ora, considereremo soltanto il caso particolare che la (S') si componga di due parti (S<sub>0</sub>) e (S<sub>2</sub>) tali, che su (S<sub>0</sub>) la funzione  $\beta$  sia sempre eguale al numero  $+1$ , o sempre al numero  $-1$ , e che su (S<sub>2</sub>) si abbia  $\beta = 0$ .

Designando allora con  $\varepsilon$  un numero reale in valore assoluto eguale alla unità e di segno convenientemente scelto, si potrà scrivere la (14) nel modo seguente:

$$(16) \quad \beta \int_{(S_1)} \sum_{i=1}^n \left( \alpha_i \frac{\partial u}{\partial t} - \beta \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 ds = \\ = \frac{1}{2} \varepsilon \int_{(S_0)} \left\{ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\} ds + \int_{(S_2)} \left\{ \frac{\partial u}{\partial t} \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\partial u}{\partial x_i} \right\} ds.$$

Da cotesta equazione si può dedurre il teorema seguente, che forma l'oggetto principale di questa nota:

*Esiste al più una sola funzione continua u, che soddisfi nell'interno del campo (D) alla (1) e che goda delle proprietà seguenti:*

1) *Su (S<sub>0</sub>) la funzione u stessa e la sua derivata normale si riducono a delle funzioni date.*

2) *Su (S<sub>2</sub>) la funzione stessa u o la sua derivata normale si riduce ad una funzione data.*

In fatti, basta dimostrare che la funzione  $u$  è eguale a zero in tutto il campo (D) nel caso particolare in cui le funzioni date, considerate nel teorema, sono nulle. Ma in tal caso il secondo membro della (16) si riduce a zero. Quindi, su (S<sub>1</sub>) si verificheranno le (15). Ciò posto, sia ( $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \tau$ ) un punto qualsiasi dell'interno del campo (D) e (D') la parte del campo (D) separata mediante il piano

$$(17) \quad t = \tau$$

dalla parte (S<sub>0</sub>) del contorno del campo (D).

Il teorema espresso dalla (16) è applicabile al campo (D'). Quindi, tenendo conto delle (15), si ricava

$$\int \left\{ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\} ds = 0,$$

dove l'integrazione deve essere estesa alla parte del piano (17) che contribuisce a limitare il campo (D'). Ne segue che in ogni punto  $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, z)$  dell'interno del campo (D) le derivate parziali del primo ordine della funzione  $u$  sono eguali a zero.

Quindi, la funzione  $u$  è costante nel campo (D). Ma questa funzione, essendo eguale a zero su  $(S_0)$ , non può essere che nulla in tutto il campo (D), come avevamo annunziato.

In un'altra Nota spero di mettere in rilievo l'importanza del teorema che è stato dimostrato.

**Fisica matematica.** — *Sulla distribuzione della massa nell'interno d'un corpo in corrispondenza a un'assegnata azione esterna.* Nota di CORRADINO MINEO, presentata dal Socio P. PIZZETTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Persistenza delle correnti fotoelettriche nelle cellule di Elster e Geitel dopo la soppressione della luce eccitatrice.* Nota I di O. M. CORBINO e G. C. TRABACCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Le correnti fotoelettriche, dovute a forti illuminazioni, possono raggiungere una notevole intensità qualora si ricorra alle cellule di Elster e Geitel, nelle quali l'elettrodo negativo, di potassio o di sodio, è ricoperto da uno strato sottile costituito da una modificazione allotropica del metallo medesimo. Nella cellula è presente un gas inerte, argon o elio, alla pressione di circa 1 millimetro di mercurio; facendo agire fra gli elettrodi un campo acceleratore di sufficiente intensità, gli elettroni strappati dalla luce al catodo vengono lanciati con velocità grande verso l'anodo, determinando una abbondante ionizzazione per urto nel gas. I nuovi ioni creati dall'urto divengono alla loro volta produttori di altri ioni; alla produzione di questi partecipano, con campi intensi, anche gli ioni positivi creati dagli urti, pur non raggiungendosi, se il campo non è troppo intenso, le condizioni che determinano la scarica permanente al cessare della luce.

Con illuminazioni molto intense, e con differenze di potenziale agli elettrodi solo di poco inferiori a quelle cui corrisponde la scarica permanente, le correnti ottenute con una cellula di Elster e Geitel possono raggiungere l'intensità di quasi un milliampere, prestandosi così a diverse e notevoli applicazioni.

In vista delle applicazioni medesime, e per illustrare ancor meglio il meccanismo di funzionamento di un apparecchio così interessante, ci è sembrato opportuno istituire delle esperienze destinate a stabilire se e quale parte della corrente normale sussiste ancora dopo la soppressione della luce eccitatrice, e precisamente dopo intervalli di tempo assai brevi dalla sua brusca soppressione. E avendoci l'esperienza rivelato che la corrente sussiste in realtà, decrescendo rapidamente, dopo aver interrotto la illuminazione, abbiamo voluto ricercare se questo effetto di ritardo sia dovuto ad una postuma emissione di elettroni da parte del catodo, o ad altre cause.

Non era infatti da escludere, senza prove, l'ipotesi che alla eccitazione della luce seguisse nel metallo anche dopo l'estinzione una ulteriore emissione di elettroni per un brevissimo tempo e in numero anche assai tenue, ma sufficienti (a causa della esaltazione degli effetti dovuta alla ionizzazione per urto) per produrre le correnti postume osservate.

Forma oggetto di queste Note l'esporre i risultati delle nostre ricerche, le quali permettono di risolvere, in modo che crediamo soddisfacente, le questioni che ci eravamo proposte.

\* \* \*

Sarà bene anzitutto discutere un lavoro di E. Marx e K. Lichteneker che, pur avendo un obbiettivo diverso, può sembrare che si riferisca anche al problema di cui noi ci siamo occupati.

I due autori citati, in una Memoria molto ampia e dettagliata<sup>(1)</sup>, si proposero di esaminare se inviando su una cellula una certa quantità di luce costante, e poi la stessa quantità *media* di luce, ma costituita da un fascio periodicamente interrotto, si ottenesse la stessa corrente fotoelettrica nei due casi.

Più esattamente diremo che sulla cellula veniva rinvio per mezzo di uno specchio rotante un fascio di luce, e si faceva variare dentro larghissimi limiti la velocità di rotazione dello specchio, con che la stessa quantità media di luce cadente sulla cella veniva frazionata in un insieme di brusche illuminazioni, delle quali variava in senso inverso la durata di ciascuna e l'intervallo fra due luci successive.

La ricerca aveva uno scopo teorico di importanza notevole, e condusse al risultato che la corrente fotoelettrica rimaneva invariata riducendo la durata delle illuminazioni fino a  $1,46 \times 10^{-7}$  secondi. Questa conclusione potrebbe far credere a prima vista che la corrente segua istantaneamente le vicissitudini della intensità della luce eccitatrice.

Ma chi volesse trarre dalle esperienze citate questa conseguenza, che gli Autori del resto non ebbero motivo di esaminare, poichè si proponevano

<sup>(1)</sup> E. Marx e K. Lichteneker, Ann. d. phys., 41, pag. 124 (1913).



altro e più elevato obbiettivo, cadrebbe in errore, così come a torto concluderono Bellati e Romanese che l'effetto della luce sul selenio sia istantaneo, deducendo ciò dal fatto osservato che la variazione di resistenza del selenio illuminato dalla luce interrotta con un disco forato rotante non mutava al variare della velocità del disco.

La costanza della corrente fotoelettrica constatata da Marx e Lichteneker, può invero essere spiegata anche se sussiste un effetto di ritardo fra l'azione della luce e la corrente che ne deriva, così come la deviazione di un galvanometro balistico per una corrente istantanea che trasporti una *determinata* quantità totale di elettricità è sempre la stessa, qualunque sia la legge di variazione della corrente, senza che perciò si possa dedurne che il galvanometro segue istantaneamente con le sue deviazioni le vicissitudini della corrente variabile.

Noteremo intine che con il fenomeno da noi preso in esame non hanno nulla da fare le cosiddette « Nachwirkungen » constatate da alcuni con le cellule fotoelettriche, che si manifestano come effetti di assai lunga persistenza di lievi residui nell'impiego delle cellule con la disposizione elettrometrica, e che hanno per origine la distribuzione di lievi cariche statiche sul vetro della cellula, cosicchè sono quasi del tutto evitate con opportuni accorgimenti nelle cellule messe in commercio negli ultimi tempi. Effetti simili non hanno nulla da fare con le correnti residue, misurate galvanometricamente, che noi abbiamo potuto osservare.

\* \* \*

La cellula da noi adoperata in queste esperienze fa parte di un fotometro di Elster e Geitel fornitoci da Gunther e Tegetmeyer di Braunschweig.

Cominciammo con la ricerca della sua curva caratteristica (curva delle correnti per tensioni crescenti) sotto l'azione di forti intensità luminose: o quella di un fascio di luce solare, o quella di un fascio proveniente da una lampada ad arco per correnti continue, reso parallelo con opportuni dispositivi ottici, atti a conservare quanto più fosse possibile la tinta bianca, senza ridurne di troppo l'intensità. Con luce non troppo intensa si ottengono le note forme della curva caratteristica, le quali presentano un flesso corrispondente, secondo la teoria di Townsend, all'inizio della ionizzazione per urto da parte degli ioni negativi.

Quando si aumenti l'intensità della luce eccitatrice, si osserva però un andamento singolare della curva nella vicinanza del flesso, andamento che per quanto ci risulta non è stato finora reso noto da altri.

Come si vede dalla fig. 1 la curva delle correnti presenta un brusco salto a 19.6 volt, poichè per il minimo aumento in questo valore della tensione applicata agli elettrodi, la corrente aumenta bruscamente fino oltre al doppio dell'intensità primitiva.

In un'altra esperienza fatta in una giornata di febbraio con un cielo di magnifica trasparenza, si ebbero per diversi valori della tensione le seguenti intensità di corrente:

tensione in volt	corrente (unità arbitraie)
19,3	35
19,4	39
19,6	42
19,8	120
25	130

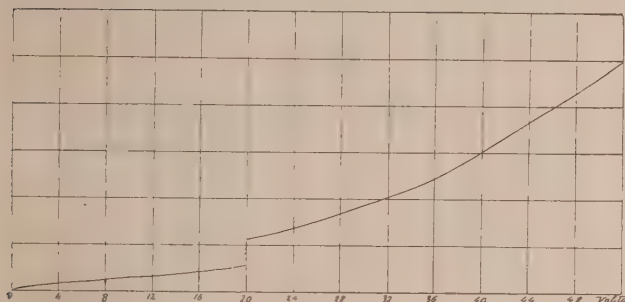


FIG. 1.

Il salto della corrente si produsse perciò entro il campo di variazione di qualche decimo di volt, dando luogo quasi a una triplicazione della corrente primitiva; mentre ad ulteriori aumenti della tensione, anche notevoli, corrisposero lievi aumenti della corrente.

Questa esperienza sembra a noi che fornisca come una dimostrazione tangibile, e della maggiore efficacia, circa la giustezza dell'interpretazione data dal Townsend al flesso delle curve caratteristiche normali; poichè si è potuto in certa guisa sorprendere l'inizio improvviso e tumultuoso della fase di ionizzazione per urto da parte degli elettroni provenienti dal catodo, i quali per tensioni inferiori costituiscono l'unico veicolo al passaggio della corrente.

\*  
\* \* \*

La tensione minima capace di produrre la scarica autonoma permanente, e perciò la tensione minima cui si può sottoporre la cella senza timore di danneggiarla, dipende anch'essa dalla intensità della luce eccitatrice. Nelle nostre esperienze cercammo di non superare questo valore critico del campo, e ci limitammo perciò all'impiego di tensioni non superiori a 75 volt.

\*  
\* \* \*

La prima disposizione da noi adoperata per constatare eventuali fenomeni di ritardo, ci fu suggerita dalla necessità che l'apparecchio rivelatore

della corrente fornisse indicazioni assolutamente istantanee; solo così poteva sicuramente esser riconosciuto se al cessare brusco della luce eccitatrice si annullasse istantaneamente la corrente fotoelettrica. Si pensò quindi, anzitutto, alla deviabilità istantanea del fascio catodico nel tubo di Braun. Ma la corrente era troppo piccola per dare effetti sensibili di deviazione sul fascio ricorrendo all'azione magnetica di un rocchetto ordinario; nè poteva accrescersi l'azione ricorrendo a un rocchetto con grandissimo numero di spire e con nucleo di ferro, poichè l'autoinduzione del rocchetto avrebbe perturbato la fase di cessazione della corrente, e l'isteresi del ferro avrebbe potuto da sè produrre effetti analoghi a quello ricercato.

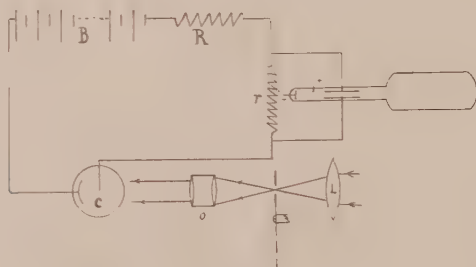


FIG. 2.

Tenendo presente la elevatissima resistenza elettrica equivalente alla cella, e la tensione elevata agente nel circuito parve perciò preferibile ricorrere alla deviazione elettrostatica del fascio catodico, secondo la disposizione rappresentata nella fig. 2. In questa *C* denota la cella, *B* la batteria di accumulatori, ed *r* una elevatissima resistenza, capace di assorbire sotto la corrente di regime che corrisponde a una grande illuminazione costante, circa metà della tensione della batteria. Agli estremi di *r* erano connesse le due laminette di un tubo di Braun atto alla misura delle tensioni. La deviazione elettrostatica, proporzionale alla differenza di potenziale fra le laminette e quindi alla corrente fotoelettrica *i*, avrebbe dovuto seguire istantaneamente le variazioni di *i*, e permettere così di riconoscere, con illuminazioni intermittenti, se nelle pause brevissime della illuminazione la corrente assumesse bruscamente il valore zero.

Per rendere rapidamente intermittente la illuminazione fu proiettato su un disco rotante, provvisto di una serie fitta di piccolissimi fori, una immagine molto piccola e luminosa del cratere d'un arco voltaico; la luce emergente dai fori, resa parallela con un buon obbiettivo, cadeva sulla cella. In queste condizioni, lasciando permanentemente libero il passaggio alla luce, il cerchietto luminoso del fascio catodico si spostava di un paio di centimetri sul disco fluorescente del tubo di Braun. Questo era alimentato da una macchina elettrostatica a 36 dischi, e il fascio catodico era concentrato



in modo da dare un cerchietto piccolissimo, servendosi del solito artificio e cioè di far agire sul fascio una bobina percorsa da corrente continua e coassiale col tubo.

Facendo rotare il disco molto lentamente, il cerchietto di fluorescenza si spostava periodicamente fra la posizione di riposo e la posizione di massima deviazione, corrispondente al passaggio continuo della luce. Ma facendo crescere progressivamente la velocità di rotazione del disco, l'escursione del cerchietto si andava limitando sempre più fra i due estremi, in modo da non toccare nè la posizione di zero, nè quella di massima deviazione. Pareva cioè che la corrente oscillasse periodicamente fra due limiti diversi da zero e dal valore massimo, come se la cella manifestasse un vero effetto di inerzia.

Un esame più attento della disposizione sperimentale rivelò, d'altra parte, che il risultato ottenuto non era esente da dubbi, poichè consentiva una interpretazione diversa, senza che fosse possibile procedere a prove discriminative.

Supponiamo trascurabile la corrente derivata *per conduzione ionica* fra le laminette sottoposte alla differenza di potenziale variabile fra 0 e  $r$  i.

Bisognerà sempre tener presente la corrente di capacità destinata a fornire e dissipare le cariche che occorrono per portare le laminette a quella differenza di potenziale.

Ora se pure la corrente fotoelettrica si annullasse istantaneamente al cessare della luce, potrebbe ancora sopravvivere per qualche tempo una differenza di potenziale fra le lamine, che richiederebbero un tempo diverso da zero per scaricarsi nell'unica via consentita: la resistenza  $r$ . Questa resistenza era molto elevata per le ragioni sopra indicate. Ciò non ostante il tempo di scarica delle laminette potrebbe essere considerato come trascurabile, data la piccolezza estrema della capacità elettrostatica *geometrica* del condensatore da loro formato. Ma alcune prove ci convinsero, invece, che quella capacità non è così piccola come apparirebbe a prima vista, data la piccola superficie e la notevole distanza (circa 1 centimetro) delle lamine. Per giustificare il valore assai più elevato che misura la capacità vera delle laminette, basta pensare al gas ionizzato dalla scarica che è fra loro interposto; e inverso il funzionamento del tubo, per le sue particolarità costruttive, era regolare solo quando la pressione nell'interno non era estremamente bassa; poichè, a pressioni bassissime, si creava nell'interno del vetro una distribuzione abbondante e mutevole di cariche elettrostatiche, che impediva la proiezione di un cerchietto ben luminoso e fisso sullo schermo. Occorreva adunque tenere il tubo a una pressione non troppo piccola e allora la presenza di ioni numerosi nello spazio fra le lamine, doveva appunto equivalere a un aumento notevole della loro capacità.

Nell'impossibilità di sceverare in modo sicuro fra l'effetto dovuto alla capacità delle lamine e quello eventualmente prodotto dal ritardo della cella, credemmo opportuno abbandonare il tubo di Braun, e ricorrere a una disposizione completamente diversa, della quale esponiamo adesso il principio.

Nel circuito della cella  $C$  e della batteria  $B$  (fig. 3) è permanentemente inserita una resistenza  $R + r$ ; e sulla parte  $r$  di questa è derivato, a traverso un contatto periodicamente intermittente, un galvanometro  $G$ . La luce che cade sulla cella è periodicamente interrotta per virtù di un disco rotante munito di settori vuoti e pieni; la interruzione è assolutamente istantanea, poichè l'orlo tagliente del settore vuoto incontra un fascio di luce di forma rettangolare a contorni nettissimi e paralleli all'orlo. Disco e con-

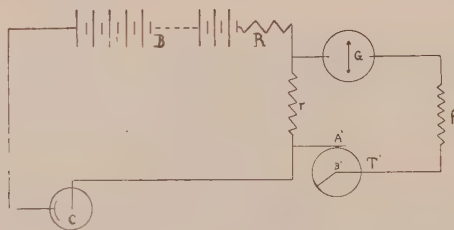


FIG. 3.

tatto intermittente sono meccanicamente solidali, in modo che il contatto può essere stabilito dopo l'interruzione della luce e con un ritardo regolabile a volontà; il contatto dura anch'esso per un tempo regolabile, ma cessa in ogni caso prima che la luce sia ristabilita. In tal modo il circuito batteria-cella è permanentemente chiuso; finchè passa la luce il circuito del galvanometro è interrotto in  $T$ , ma se la corrente fotoelettrica sussiste anche dopo un certo tempo dalla soppressione della luce, poichè viene allora stabilito il contatto  $T$ , una frazione della corrente residua viene a traversare il galvanometro. Poichè il processo si ripete identicamente a ogni giro del disco e del contatto, il galvanometro assumerà una deviazione costante e si potrà dedurne il valore della corrente residua dopo diversi intervalli di tempo dalla cessazione della luce.

Volendo constatare la possibile permanenza della corrente anche dopo intervalli di tempo assai brevi, era necessario che la parte meccanica del dispositivo funzionasse con la maggiore precisione. Il nostro compito è stato grandemente facilitato dal fatto che ci siam potuti servire dell'interruttore differenziale del prof. Blaserna, ideato e costruito in modo da rispondere mirabilmente alle esigenze sovraindicate.

Sui particolari della disposizione sperimentale, sui risultati e sulla interpretazione di questi riferiremo in una Nota successiva.

Fisica. — *Sull'irraggiamento nero; risposta alle osservazioni del prof. Corbino.* Nota di CINO POLI, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

Il prof. Corbino fa ad una mia recente Nota alcune critiche che, se esatte, la svaluterebbero completamente. Ora io mi ero proposto di dimostrare la compatibilità della formula di Planck colla dinamica classica; e, per far ciò, ho costruito un sistema di risonatori tale che per esso vale la detta formula. Siccome nessuna delle ipotesi che fo nella costruzione di quei risonatori è in contraddizione colla dinamica classica, mi pare di aver raggiunto lo scopo prefissomi.

Il prof. Corbino invece osserva che ammettere l'ipotesi  $a^2q = \text{cost}$  senza giustificazione equivale ad introdurre il concetto essenziale dei *quanta*, e quindi gli pare che la mia deduzione della formula di Planck « faccia capo implicitamente allo stesso concetto incomprensibile della teoria dei *quanta* ».

Anzitutto l'ipotesi  $a^2q = \text{cost}$  non ha bisogno di giustificazione. Siccome  $a$  comparisce come costante arbitraria nell'integrazione dell'equazione differenziale del moto di un'ione, posso ad essa attribuire per ogni ione un valore tale da soddisfare alla condizione posta.

In secondo luogo, il mio metodo conduce sì al concetto di *quantum*, ma non più « incomprensibile » come afferma il Corbino, perchè il *quantum* è spiegato appunto dalla particolare costituzione del sistema di risonatori nel quale esso si presenta. Precisamente è chiaro che se in questo sistema l'energia di due risonatori diversi non può differire che per multipli interi di un *quantum*, ciò è esclusivamente conseguenza:

dell'aver determinato le ampiezze delle oscillazioni dei singoli ioni nel modo detto;

del fatto che ciascun ione oscillante è un gruppo di elettroni;

del fatto che per ipotesi l'energia di ogni ione resta costante.

Concludendo: il Planck pone *a priori* la variazione dell'energia per *quanta* in qualunque risonatore; io invece la trovo in un particolare insieme di risonatori come conseguenza di certe ipotesi nella sua costituzione: e quindi il concetto di *quantum*, che nella teoria di Planck resta incomprensibile, nel mio modello ideale è spiegato e reso compatibile coi principi classici.

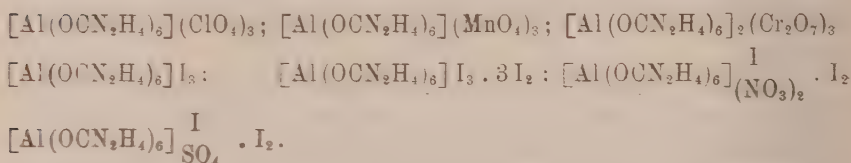


Chimica. — *Nuove ricerche sulle metalli-uree* <sup>(1)</sup>. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In due Note <sup>(2)</sup> precedenti ho descritto i composti di ferri- e di vanadi-urea che corrispondono alle formule generali  $[\text{Fe}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$  e  $[\text{V}^{\text{III}}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$  e, come i composti di cromo-urea  $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$ , scoperti da Sell <sup>(3)</sup> e studiati da A. Werner <sup>(4)</sup>, sono da considerarsi quali derivati dagli aquosali  $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6] \text{X}_3$  per sostituzione delle molecole di acqua con molecole di urea.

Altri elementi, capaci di dare sali esaidrati analoghi a quelli del cromo, del ferro e del vanadio trivalente, sono l'alluminio e il titanio trivalente. Ciò mi ha indotto a ricercare se, anche questi elementi, potevano formare complessi con l'urea.

Con l'alluminio ho ottenuto i seguenti composti:



Non sono riuscito a preparare il cloruro, il bromuro e il nitrato per la loro eccessiva solubilità.

Come risulta dalle formule su riportate, i sali di alluminio-urea hanno composizione del tutto analoga a quella dei corrispondenti sali di cromo-ferri- e vanadi-urea. Molto probabilmente l'analogia chimica è accompagnata da isomorfismo. Effettivamente ho constatato che il perclorato di alluminio-urea forma cristalli misti col perclorato di vanadi-urea.

Col titanio trivalente, in causa della grande instabilità e solubilità dei suoi sali, le ricerche furono meno facili che con l'alluminio. Il solo composto che potei isolare allo stato di purezza fu il perclorato di titani-urea che ha la formula  $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$  e si presenta in cristalli prismatici di color lilla, stabili all'aria. Il fatto abbastanza singolare che il residuo dell'acido perclorico, che è un forte ossidante, possa coesistere in un

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della Università di Ferrara.

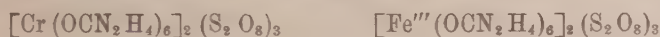
<sup>(2)</sup> Rendiconti Accad. Lincei, vol. XXII, 1° sem., pag. 867 (1913); vol. XXIV, 1° semestre, pag. 435 (1915).

<sup>(3)</sup> Proc. Roy. Soc., 33<sub>267</sub> (1882); 45<sub>321</sub> (1889).

<sup>(4)</sup> Ann. 322<sub>296</sub> (1902).

composto col titanio trivalente, che è un riducente energico, è una novella prova che, nelle metalli-uree, l'atomo metallico forma un complesso colle molecole di urea: da esse viene circondato e, per così dire, protetto.

Nella presente Nota sono anche descritti il persolfato di cromo-urea e il persolfato di ferri-urea. Da ricerche precedenti <sup>(1)</sup> venne mostrato che i persolfati idrati di magnesio, manganese, cobalto e nickel, che non è possibile ottenere allo stato solido, perchè eccessivamente solubili e instabili, si ottengono facilmente e ben cristallizzati in combinazione con l'esametilen-tetrammina. Questa base non può servire all'isolamento di sali idrati di cromo e di ferro, perchè reagisce con essi formando sali basici. Io ho pensato di preparare i composti dell'acido persolforico col cromo e col ferro trivalente, sostituendo all'acqua l'urea, e ho ottenuto i seguenti composti:



che si presentano in bei cristalli prismatici, abbastanza stabili allo stato di secchezza.

Non mi fu possibile di isolare il persolfato di alluminio-urea.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### *Perclorato di alluminio-urea.*



A una soluzione concentrata di perclorato di alluminio <sup>(2)</sup> si aggiunge urea in sostanza fino quasi a saturazione; si separa tosto il perclorato di alluminio-urea sotto forma di una polvere bianca, cristallina, non igroscopica, che, esaminata al microscopio, risulta costituita da prismi trasparenti. È poco solubile in alcool, solubilissima in acqua: la sua solubilità diminuisce in presenza di un eccesso di urea e di perclorato di sodio.

	Calcolato	Trovato
Al	3,95	3,79
N	24,52	24,47
Cl	15,52	15,30

Aggiungendo urea e perclorato sodico ad una soluzione contenente solfato di alluminio e solfato di vanadio trivalente, si ottiene una sostanza cristallina, omogenea, colorata in azzurro pallido, che è la soluzione solida del perclorato di alluminio-urea col perclorato di vanadi-urea.

<sup>(1)</sup> G. A. Barbieri, F. Calzolari, Z. anorg. Chem. 71<sub>383</sub> (1911).

<sup>(2)</sup> R. F. Weinland, Fr. Ensgraber, Z. anorg. Chem., 84<sub>388</sub> (1913).

*Permanganato di alluminio-urea.*



Si ottiene facendo reagire, in soluzione concentrata, nitrato di alluminio, urea e un permanganato molto solubile: per esempio, quello di magnesio. Cristalli neri, solubili in acqua con colorazione violetta.

	Calcolato	Trovato
Mn	22,15	22,39
N	22,60	22,21

Il permanganato di alluminio-urea è solubile allo stato solido in ogni rapporto nel perclorato di alluminio-urea. Infatti, facendo reagire una soluzione concentrata di perclorato sodico, resa violetta per aggiunta di un po' di permanganato sodico, con una soluzione concentrata di urea e nitrato di alluminio, si forma un precipitato cristallino omogeneo tanto più colorato in violetto, quanto più forte è stata l'aggiunta di permanganato sodico.

*Bicromato di alluminio-urea.*



Da una soluzione concentrata di urea, nitrato di alluminio e bicromato sodico si separa sotto forme di cristalli aranciati.

	Calcolato	Trovato
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	39,25	39,47
N	23,66	23 31

*Joduro di alluminio-urea.*



Si ottiene aggiungendo joduro sodico in eccesso ad una soluzione di urea e nitrato di alluminio. Polvere cristallina bianca, molto solubile.

	Calcolato	Trovato
Al	3,53	3,71
N	21,90	21,45
I	49,60	48,90



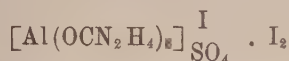
*Perjoduro di alluminio-urea.*



Si ha dal composto precedente sciogliendolo in una soluzione concentrata di joduro sodico saturata con jodio. Cristalli color grafite, solubili in acqua e in alcool.

	Calcolato	Trovato
I totale	74,70	74,25
I addizionato	49,80	49,54

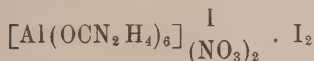
*Perjoduro-solfato di alluminio-urea.*



Da una soluzione contenente solfato di alluminio, urea (in eccesso) joduro sodico e jodo si separa sotto forma di cristalli rosso-aranciati, poco solubili.

	Calcolato	Trovato
Al	3,14	3,22
N	19,46	18,94
S	3,71	3,92
I totale	44,07	43,76
I addizionato	29,39	28,96

*Perjoduro-nitrato di alluminio-urea.*



Si prepara come il composto precedente impiegando nitrato di alluminio. Polvere cristallina rossastra poco solubile.

	Calcolato	Trovato
Al	3,03	3,09
I totale	42,69	42,20

*Perclorato di titani-urea.*



5 gr. di solfato acido di titanio trivalente  $3 \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  preparato secondo A. Stähler <sup>(1)</sup> mediante riduzione elettrolitica di una so-

<sup>(1)</sup> Ber. 39<sub>2821</sub> (1905).

luzione di acido titanico in acido solforico concentrato, vennero mescolati con gr. 20 di urea, e poi si aggiunse acqua goccia a goccia, e agitando finchè la poltiglia si trasformò in un liquido turchino-violetto. Da questo, per aggiunta di perclorato sodico (gr. 30) in soluzione concentrata, si ottenne il perclorato di titani-urea, polvere cristallina violetta costituita da prismi trasparenti. Il liquido soprastante diventa incolore. La sostanza venne spremuta alla pompa, lavata con alcool, e seccata all'aria su carta da filtro. Si dosò il titanio come  $TiO_2$  per calcinazione, previo trattamento della sostanza con acido solforico concentrato; l'acido perclorico col metodo indiretto già descritto <sup>(1)</sup>; l'azoto come ammoniaca.

	Calcolato	Trovato
Ti	6,71	6,80
Cl	15,06	14,88
N	23,70	23,50

Il perclorato di titani-urea allo stato di secchezza è una polvere color lilla, stabile all'aria. Nell'acqua si scioglie con colorazione violetta che presto scompare. Trattando la soluzione concentrata di urea e solfato acido di titanio trivalente con un eccesso di joduro sodico, precipita una sostanza in cristalli violetti che contiene titanio, urea e jodio e che probabilmente è il joduro di titani-urea. Non sono riuscito a ottenerlo allo stato di purezza, cioè esente da solfato e joduro di sodio in causa della sua grande solubilità.

*Persolfato di cromi-urea.*



Il persolfato di ammonio precipita, dalle soluzioni concentrate di cloruro di cromi-urea, una polvere cristallina bianco-verdognola che, dopo alcun tempo, si trasforma in cristalli verdi ben formati.

Per l'analisi la sostanza venne trattata in soluzione con cloridrato di idrossilammina a caldo, poi il cromo venne precipitato con ammoniaca e nel filtrato si determinò lo zolfo come solfato di bario.

	Calcolato	Trovato
Cr	7,43	7,51
S	13,75	13,59

*Persolfato di ferri-urea.*



A una soluzione concentrata di cloruro ferrico, si aggiunge tanta urea in sostanza finchè il colore della soluzione comincia a diventar verde, poi,

<sup>(1)</sup> G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, vol. XXIV, 1° sem., pag. 437 (1915).

una soluzione concentrata di persolfato di ammonio: si forma tosto il persolfato di ferri-urea che è una polvere cristallina verde-azzurrognola. In acqua si scioglie con colorazione gialla.

	Calcolato	Trovato
Fe	7,95	7,84
S	13,70	13,82
N	23,95	23,56

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dei tetrathonati* <sup>(1)</sup>.

Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Se si confronta la formula dell'acido persolforico  $H_2 S_2 O_8$  con la formula dell'acido tetrathonico  $H_2 S_4 O_6$  si vede che quest'ultima si può far derivare dalla prima per sostituzione di due atomi di ossigeno con due atomi di zolfo. E se all'acido tetrathonico si attribuisce la costituzione proposta da Blomstrand e da Mendeleeff, la sua analogia con l'acido persolforico apparisce evidente: una coppia bivalente di zolfo —S—S— tiene il posto di una coppia bivalente di ossigeno —O—O—.



Effettivamente fra i tetrathonati e i persolfati si riscontrano alcune analogie. Il tetrathonato di potassio cristallizza anidro ed è poco solubile come il persolfato di potassio. Il tetrathonato di sodio e il persolfato di sodio sono anidri e molto solubili. Il tetrathonato di bario cristallizza con tre molecole di acqua ed è solubile: il persolfato di bario è pure molto solubile e la sua idratazione sta fra tre e quattro molecole di acqua. Bisogna notare che è quasi impossibile ottenere il persolfato di bario allo stato di purezza. Lo stesso va ripetuto per il persolfato di piombo che è stato descritto con tre molecole di acqua ed è molto solubile come il tetrathonato di piombo che cristallizza con due molecole di acqua.

Il confronto non si può estendere più oltre perchè le conoscenze che si hanno sui tetrathonati sono scarse.

G. A. Barbieri e F. Calzolari <sup>(2)</sup> hanno descritto numerosi persolfati di metalli bivalenti in combinazione con l'ammoniaca, con la piridina e

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Ferrara diretto dal prof. G. A. Barbieri.

<sup>(2)</sup> Z. anorg. Chem. 71, 353 (1911).



con l'esametilentetrammina. Io ho tentato la preparazione dei composti corrispondenti dell'acido tetratationico, per verificare se l'analogia tra persolfati e tetratationati potesse rivelarsi in tali composti d'ordine superiore. I risultati hanno confermato pienamente le mie previsioni. Riferisco qui sotto le formule dei tetratationati da me ottenuti, mettendo di fronte ad esse quelle dei corrispondenti persolfati.

Tetratationati	Persolfati
$\text{Zn S}_4 \text{O}_6 \cdot 4 \text{NH}_3$	$\text{Zn S}_2 \text{O}_8 \cdot 4 \text{NH}_3$
$\text{Ni S}_4 \text{O}_6 \cdot 6 \text{NH}_3$	$\text{Ni S}_2 \text{O}_8 \cdot 6 \text{NH}_3$
$\text{Zn S}_4 \text{O}_6 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$	$\text{Zn S}_2 \text{O}_8 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$
$\text{Cd S}_4 \text{O}_6 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$	$\text{Cd S}_2 \text{O}_8 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$
$\text{Cu S}_4 \text{O}_6 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$	$\text{Cu S}_2 \text{O}_8 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$
$\text{Ni S}_4 \text{O}_6 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$	$\text{Ni S}_2 \text{O}_8 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$
$\text{Co S}_4 \text{O}_6 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$	— —
$\text{Mg S}_4 \text{O}_6 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H}_{12}$	$\text{Mg S}_2 \text{O}_8 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H}_{12}$
$\text{Co S}_4 \text{O}_6 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H}_{12}$	$\text{Co S}_2 \text{O}_8 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H}_{12}$
$\text{Ni S}_4 \text{O}_6 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H}_{12}$	$\text{Ni S}_2 \text{O}_8 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} \cdot 2 \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H}_{12}$

L'analogia tra i tetratationati e i persolfati è notevole specialmente nei composti con l'esametilentetrammina che hanno lo stesso grado d'idratazione. Anche nell'aspetto esterno e nella solubilità v'è somiglianza tra i composti di addizione dei persolfati e quelli dei tetratationati. Non posso affermare che tra questi composti esista anche somiglianza cristallografica perchè non ho ancora potuto ottenere i composti di addizione dei persolfati in cristalli misurabili.

#### PARTE SPERIMENTALE.

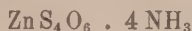
Ho preparato, dapprima, per doppio scambio tra iposolfito di sodio e cloruro di bario, l'iposolfito di bario che, essendo poco solubile, si separa allo stato cristallino dalla miscela delle due soluzioni sature a caldo.

L'iposolfito di bario, sospeso in poca acqua, venne trattato colla quantità calcolata di jodio e dalla soluzione limpida così ottenuta, e che conteneva joduro e tetratationato di bario, venne precipitato quest'ultimo mediante aggiunta di alcool assoluto.

Le soluzioni dei tetratationati di magnesio, zinco, calmio, cobalto, nikel, rame vennero preparate facendo reagire il tetratationato di bario, in quantità calcolata, sui rispettivi solfati.

PRODOTTI DI ADDIZIONE CON L'AMMONIACA.

*Tetrationato di zinco ammoniacale.*



Si ottiene dalle soluzioni fortemente ammoniacali di tetrationato di zinco, in cristalli trasparenti, incolori. Lo zolfo in questo composto e nei seguenti venne determinato come solfato di bario, previa ossidazione della sostanza con ipobromito.

	Calcolato	Trovato
Zn	18,27	18,19
S	35,85	35,21
N	15,66	15,46

*Tetrationato di nickel-ammoniaca.*



Cristallizza in prismi microscopici di color lilla da una soluzione di tetrationato di nickel saturata a freddo con ammoniaca gassosa.

	Calcolato	Trovato
Ni	15,24	15,10
S	33,32	33,02
N	21,84	21,53

PRODOTTI DI ADDIZIONE CON LA PIRIDINA.

*Tetrationato di zinco-piridina.*



Si separa aggiungendo piridina in eccesso a una soluzione al 10 % di tetrationato di zinco. Cristallini prismatici incolori.

	Calcolato	Trovato
Zn	10,79	10,65
S	21,17	20,92
N	9,25	9,02

*Tetrationato di cadmio-piridina.*



Si separa come il composto precedente al quale rassomiglia anche nell'aspetto.

	Calcolato	Trovato
Cd	17,21	17,15
S	19,65	19,43
N	8,58	8,39

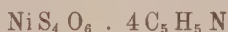
*Tetrationato di rame-piridina.*



Questo prodotto si separa, dalle soluzioni concentrate di tetrationato di rame per aggiunta di piridina, sotto forma di un precipitato microcristallino. Per ottenerlo in cristalli ben formati, bisogna impiegare soluzioni di tetrationato di rame di concentrazione non superiore all'1 <sup>0</sup>/<sub>0</sub> e aggiungere la piridina in soluzione acquosa e non in forte eccesso. In tali condizioni il prodotto si separa lentamente in cristalli aghiformi di color bleu-cupo che sono abbastanza stabili all'aria e quasi insolubili in acqua a freddo, mentre a caldo si decompongono perdendo piridina.

	Calcolato	Trovato
Cu	10,52	10,57
S	21,23	21,45
N	9,27	9,22

*Tetrationato di nickel-piridina.*



Cristalli aghiformi azzurri.

	Calcolato	Trovato
Ni	9,79	9,85
N	9,35	9,17

*Tetrationato di cobalto-piridina.*



Cristallini microscopici aghiformi di color rosso-violaceo.

	Calcolato	Trovato
Co	9,84	9,87
N	9,34	9,04

PRODOTTI DI ADDIZIONE CON L'ESAMETILENTETRAMMINA.

Si ottengono facendo reagire, in soluzione, l'esametilentetrammina sui tetrationati. Sono composti ben cristallizzati, inalterabili all'aria, solubili nell'acqua a freddo.

*Tetrationato idrato di magnesio-esametilentetrammina.*



Prismi trasparenti incolori.



	Calcolato	Trovato
Mg	3,61	3,69
S	19,06	18,92
N	16,65	16,86

*Tetrationato idrato di nickel-esametilentetrammina.*



Prismi trasparenti di color verde-chiaro.

	Calcolato	Trovato
Ni	8,30	8,22
S	18,14	18,24
N	15,85	15,70

*Tetrationato idrato di cobalto-esametilentetrammina.*



Prismi rosei. Questo composto è solubile allo stato solido nei due composti precedenti.

	Calcolato	Trovato
Co	8,33	8,31
S	18,12	18,45
N	15,84	15,71

**Chimica.** — *Sugli alogenomercurati* <sup>(1)</sup>. Nota di F. CALZOLARI e U. TAGLIAVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio dei complessi che il mercurio bivalente forma in soluzione con gli ioni-alogeni fu oggetto di numerose ricerche fisico-chimiche. Si eseguirono, a tal uopo, determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche, misure di conducibilità, di forza elettromotrice, di solubilità ecc.

I risultati ottenuti da tali ricerche non sono ancora decisivi, nè del tutto concordanti. In base ad essi si può soltanto affermare che i tipi degli alogenomercurati esistenti in soluzione sono in generale molto semplici. Sembra che su di essi abbia influenza la natura dell'alogenuro alcalino sciolto con l'alogenuro mercurico. Le Blanc e Noyes <sup>(2)</sup> riconobbero che nelle soluzioni di NaCl e HgCl<sub>2</sub> esiste il composto [HgCl<sub>4</sub>]Na<sub>2</sub>, mentre nelle soluzioni

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Ferrara diretto dal prof. G. A. Barbieri.

<sup>(2)</sup> Z. Physik. Chem., 6 (1890), 390.

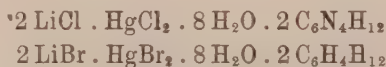
corrispondenti di  $KCl$  e  $HgCl_2$  sarebbero legati al mercurio più di quattro atomi di cloro. Secondo Benrath <sup>(1)</sup> si formerebbe il composto  $[HgCl_6]K_4$ . Iander <sup>(2)</sup> ammette nelle soluzioni degli alogenomercurati l'esistenza di anioni  $HgX_3$  e Sherrill <sup>(3)</sup> ritiene probabile, nelle soluzioni concentrate, l'esistenza di alogenomercurati contenenti più molecole di alogenuro mercurico.

Noi abbiamo pensato che qualche indicazione, sullo stato in soluzione degli alogenomercurati, si sarebbe potuto avere, isolando alcuni di questi sali, dalle loro soluzioni, sotto forma di composti di addizione con l'esametilentetrammina, cioè applicando ad essi il metodo trovato da G. A. Barbieri <sup>(4)</sup> per i polisolfuri di calcio.

Abbiamo eseguito in proposito alcune esperienze orientatrici, e i risultati che abbiamo ottenuto e che esponiamo in questa Nota ci sembrano non senza interesse.

Gli alogenomercurati che si prestarono per le nostre ricerche furono quelli di litio, di magnesio, di manganese, di cobalto e di nickel. I loro composti di addizione con l'esametilentetrammina si ottengono con grande facilità; sono poco solubili, magnificamente cristallizzati, stabili all'aria. Essi differiscono quindi notevolmente dai sali idrati corrispondenti, i quali sono tutti di preparazione difficile, perchè estremamente solubili ed igroscopici.

Dalle soluzioni di cloruro mercurico e cloruro di litio, e da quelle di bromuro mercurico e bromuro di litio non è possibile ottenere, per evaporazione, composti cristallizzati, mentre da esse, con l'esametilentetrammina, si ottengono facilmente i seguenti composti di addizione:



Da una soluzione contenente joduro mercurico e joduro di litio e avente la densità 3,28. Duboin <sup>(5)</sup> ha ottenuto, dopo tre mesi, una sostanza cristallina fortemente igroscopica avente la formula  $2 LiI \cdot HgI_2 \cdot 8 H_2O$ .

Noi abbiamo trovato che il composto di addizione del jodomercurato di litio con l'esametilentetrammina corrisponde perfettamente a quello del cloro- e a quello del bromo-mercurato, perchè ha la formula



<sup>(1)</sup> Z. Anorg. Chem., 58 (1908), 258.

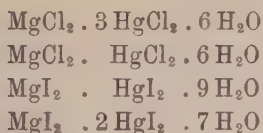
<sup>(2)</sup> Z. Elektrochem., 8 (1902), 688.

<sup>(3)</sup> Z. Physik. Chem., 43 (1903), 705.

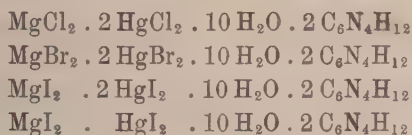
<sup>(4)</sup> Rendiconti Accad. Lincei, 1914, II, 8 (1914).

<sup>(5)</sup> Ann. Chim. Phys., 16 (1909), pag. 258.

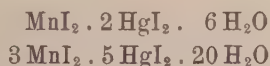
Nella letteratura sono descritti i seguenti alogenomercurati di magnesio:



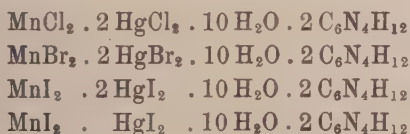
Con l'esametilentetrammina gli alogenomercurati di magnesio danno i seguenti composti



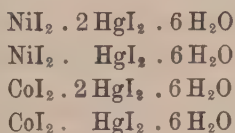
Secondo Bonsdorff <sup>(1)</sup> il cloruro mercurico si combina col cloruro di manganese, e il bromuro mercurico col bromuro di manganese, ma non si conoscono le formule di tali composti. Dal Duboin <sup>(2)</sup> sono stati preparati i seguenti iodomercurati di manganese



Noi abbiamo trovato che i composti di addizione degli alogenomercurati di manganese con l'esametilentetrammina corrispondono perfettamente a quelli di magnesio, come risulta dalle formule



Degli alogenomercurati di nickel e di cobalto si conoscono con sicurezza soltanto i seguenti iodomercurati descritti da Dobrosserdoff <sup>(3)</sup>



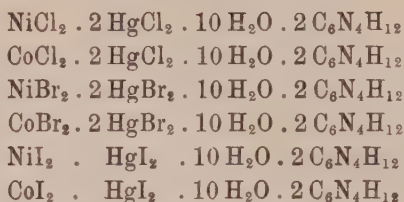
<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. 17 (1829), 133.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 142 (1906), 1339.

<sup>(3)</sup> Z. russ. phys. Ges. 33, pag. 303. — C. Blatt (1901), II, 332.



L'esametilentetrammina dà cogli alogenomercurati di nickel e di cobalto i seguenti composti di addizione:



Nei composti di addizione da noi finora ottenuti ci sembra degno di rilievo:

1° la loro regolarità di composizione; tutti contengono due molecole di esametilentetrammina e dieci molecole di acqua, ad eccezione dei composti dal litio che ne contengono otto.

2° gli alogenomercurati isolati sotto forma di composti di addizione appartengono ai tipi più semplici



Nei cloro- e nei bromo-mercurati di magnesio, manganese, cobalto e nickel si riscontra, con l'esametilentetrammina, soltanto il primo tipo: negli iodomercurati di nickel e cobalto e negli alogenomercurati di litio soltanto il secondo: negli iodomercurati di magnesio e manganese tanto il primo che il secondo tipo.

## Parte sperimentale.

### ALOGENOMERCURATI DI LITIO-ESAMETILENTETRAMMINA.

#### *Cloromercurato di litio-esametilentetrammina.*



A una soluzione molto concentrata di cloruro di litio (8 mol.) e cloruro mercurico (1 mol.) venne aggiunta una soluzione pure concentratissima di esametilentetrammina (4 mol.). Dopo alcune ore cominciarono a depositarsi cristalli incolori, trasparenti, inalterabili all'aria. Dall'acqua vengono decomposti con formazione del composto di addizione insolubile  $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>(1)</sup>.

Calcolato	Li	1,77	Cl <sup>(2)</sup>	18,17	N	14,36
Trovato	"	1,81	"	17,90	"	14,47

<sup>(1)</sup> Grutzner, Archiv. d. Pharm., 236, 370.

<sup>(2)</sup> In tutti gli alogenomercurati gli alogeni vennero determinati col metodo Volhard, previa eliminazione del mercurio, con alluminio, in soluzione alcalina per potassa caustica.

*Bromomercurato di litio-esametilentetrammina.*



Si ottennero cristalli ben formati lasciando evaporare lentamente una soluzione contenente  $\text{HgBr}_2$  (1 mol.),  $\text{LiBr}$  (4 mol.),  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  (4 mol.). Grossi cristalli prismatici incolori, inalterabili all'aria. Dall'acqua vengono decomposti.

Calcolato	Li	1,44	Br	33,35	N	11,68
Trovato	"	1,46	"	33,60	"	11,60

*Iodomercurato di litio-esametilentetrammina.*



Venne preparato come il precedente composto di bromo. Cristalli trasparenti, lievissimamente giallognoli, inalterabili all'aria, non deliquescenti. Con acqua si comportano come i precedenti composti di bromo e cloro.

Calcolato	Li	1,21	I	44,28	N	9,76
Trovato	"	1,20	"	43,84	"	9,73

ALOGENOMERCURATI DI MAGNESIO-ESAMETILENTETRAMMINA.

*Cloromercurato di magnesio-esametilentetrammina.*



Si deposita da una soluzione concentrata contenente  $\text{MgCl}_2$  (1 mol.),  $\text{KCl}$  (8 mol.),  $\text{HgCl}_2$  (2 mol.),  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  (2 mol.) in forma di cristalli prismatici incolori, trasparenti, stabili all'aria. È solubile senza alterazione nelle soluzioni concentrate dei cloruri alcalini; dall'acqua pura viene decomposto.

Calcolato	Mg	2,21	Cl	19,38	N	10,21
Trovato	"	2,23	"	19,32	"	9,91

*Bromomercurato di magnesio-esametilentetrammina.*



Si ottenne da una soluzione concentrata di  $\text{MgSO}_4$  (1 mol.),  $\text{NaBr}$  (8 mol.),  $\text{HgBr}_2$  (2 mol.) alla quale si aggiunse  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  (2 mol.) pure in soluzione concentrata. Cristalli prismatici incolori del tutto simili a quelli del composto precedente.

Calcolato	Mg	1,78	Br	35,15	N	8,21
Trovato	"	1,96	"	35,09	"	7,94

*Iodomercurati di magnesio-esametilentetrammina.*

In 140 cc. di acqua si sciolsero 5 gr. di  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , gr. 9.0 di  $\text{HgI}_2$  e gr. 12 di  $\text{NaI}$ ; poi si aggiunsero gr. 5,6 di  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  sciolti in 60 cc. di acqua; si depositò subito una polvere cristallina lievisimamente gialla che venne tosto separata per filtrazione e seccata tra carta da filtro. All'analisi diede risultati concordanti colla formula  $\text{MgI}_2 \cdot \text{HgI}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

Calcolato	Mg	2,03	I	42,55	N	9,38
Trovato	"	1,96	"	42,95	"	9,37

Dall'acqua madre per lenta evaporazione si depositò in cristalli prismatici, incolori, splendenti il composto  $\text{MgI}_2 \cdot 2 \text{HgI}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  analogo al cloro- e bromo-mercurato su descritti.

Calcolato	Mg	1,47	I	45,94	N	6,76
Trovato	"	1,48	"	45,80	"	6,79

ALOGENOMERCURATI DI MANGANESE-ESAMETILENTETRAMMINA.

Vennero ottenuti in modo perfettamente analogo a quello descritto per i composti di magnesio ai quali rassomigliano nell'aspetto e nelle proprietà.

*Cloromercurato di manganese-esametilentetrammina.*



Cristalli prismatici incolori trasparenti.

Calcolato	Mn	4,87	Cl	18,88	N	9,93
Trovato	"	4,91	"	19,13	"	9,69

*Bromomercurato di manganese-esametilentetrammina.*



Calcolato	Mn	3,94	Br	34,40	N	8,03
Trovato	"	3,90	"	34,64	"	7,95

*Iodomercurati di manganese-esametilentetrammina.*



Calcolato	Mn	4,49	I	41,51	N	9,15
Trovato	"	4,38	"	41,71	"	9,20





Prismi incolori trasparenti, che però si alterano lentamente all'aria diventando bruni.

Calcolato	Mn	3,27	I	45,38	N	6,68
Trovato	"	3,30	"	45,16	"	6,57

ALOGENOMERCURATI DI COBALTO-ESAMETILENTETRAMMINA.

Anche questi composti vennero preparati come quelli di magnesio. Mentre tanto col magnesio che col manganese si ottennero due jodomercurati, col cobalto se ne ottenne sempre uno solo anche variando molto le condizioni di preparazione.

*Cloromercurato di cobalto-esametilentetrammina.*



Prismi rosei che si possono ottenere della lunghezza di qualche centimetro.

Calcolato	Co	5,20	Cl	18,79	N	9,90
Trovato	"	5,23	"	18,43	"	9,74

*Bromomercurato di cobalto-esametilentetrammina.*



Cristalli simili a quelli del composto precedente.

Calcolato	Co	4,21	Br	34,26	N	8,01
Trovato	"	4,15	"	34,14	"	7,99

*Iodomercurato di cobalto-esametilentetrammina.*



Cristalli rossi, stabili all'aria.

Calcolato	Co	4,80	I	41,38	N	9,13
Trovato	"	4,88	"	41,40	"	9,04

ALOGENO MERCURATI DI NICKEL-ESAMETILENTETRAMMINA.

Le condizioni di preparazione, le proprietà di questi composti sono analoghe a quelle dei composti di cobalto dai quali non ne differiscono che nel colore.

*Cloromercurato di nickel-esametilentetrammina.*



Prismi verdi.

Calcolato	Ni	5,18	Cl	18,78	N	9,89
Trovato	"	5,26	"	18,50	"	9,72

*Bromomercurato di nickel-esametilentetrammina.*



Calcolato	Ni	4,19	Br	34,27	N	8,01
Trovato	"	4,19	"	34,53	"	7,88

*Iodomercurato di nickel-esametilentetrammina.*



Cristallini verdi, trasparenti, inalterabili all'aria.

Calcolato	Ni	4,78	I	41,38	N	9,12
Trovato	"	4,92	"	41,47	"	9,06

**Chimica-fisica.** — *Sul potere elettromotore delle amalgame di magnesio* <sup>(1)</sup>. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Per le amalgame di magnesio ho compiuto ricerche analoghe a quelle descritte precedentemente per il calcio.

I solventi adoperati erano gli stessi delle coppie ad amalgame di calcio. Il cloruro di magnesio anidro venne preparato col metodo di Hempel <sup>(2)</sup>. Ottenni lo ioduro anidro dal composto con l'etere, preparato seguendo B.N. Meuschutkin <sup>(3)</sup>. I dispositivi usati per le misure in questo caso erano in tutto simili a quelli descritti per le amalgame di calcio.

Le amalgame di magnesio vennero preparate e trattate, prima della misura, nel modo già esposto a proposito delle ricerche termiche <sup>(4)</sup>.

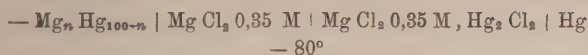
<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

<sup>(2)</sup> Berichte, 1888, pag. 260.

<sup>(3)</sup> Zeit. anorg. Chemie, 49 (1906), 207.

<sup>(4)</sup> Cambi e Speroni, questi Rendiconti, 1915, I, 734.

III. *Forze elettromotrici in alcool metilico.*



N.	Mg % in peso	Mg % in atomi	F. E. M.	$\epsilon_H$	N.	Mg % in peso	Mg % in atomi	F. E. M.	$\epsilon_H$
1	0,12	1	— 1,224	— 1,007	10	4,71	29	— 1,895	— 1,678
2	0,64	5	— 1,722	— 1,505	11	4,94	30	— 1,898	— 1,681
3	1,32	10	— 1,774	— 1,557	12	5,37	32	— 1,939	— 1,722
4	1,93	14	— 1,782	— 1,565	13	5,87	34	— 1,938	— 1,721
5	2,58	18	— 1,864	— 1,647	14	6,36	36	— 1,910	— 1,693
6	3,11	21	— 1,825	— 1,608	15	6,86	38	— 1,930	— 1,713
7	3,48	23	— 1,826	— 1,609	16	7,40	40	— 1,932	— 1,715
8	3,88	25	— 1,860	— 1,643	17	9,02	45	— 1,950	— 1,733
9	4,27	27	— 1,825	— 1,608	—	—	—	—	—

Tensione del magnesio:

— Mg $\mid$ Mg Cl <sub>2</sub> 0,35 M $\mid$ Mg Cl <sub>2</sub> 0,35 M, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> $\mid$ Hg	temp.	F. E. M.	$\epsilon_H$
Magnesio in lastra, non amalgamato . . . . .	— 80°	— 1,702	—
" " amalgamato . . . . .	"	— 2,048	— 1 831
" in cilindro " . . . . .	"	— 2,023	— 1 806
" " " . . . . .	+ 15°	— 2,056	— 1,802

I valori  $\epsilon_H$  vennero calcolati analogamente a quelli delle amalgame di calcio, in base alle determinazioni seguenti:

— Hg $\mid$ Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Mg Cl <sub>2</sub> 0,35 M $\mid$ KCl 0,0269 M, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> $\mid$ Hg +	F. E. M.	+ Hg $\mid$ Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Mg Cl <sub>2</sub> 0,35 M
25°                      25°	0,0335 V.	$\epsilon_H(25^\circ) = + 0,254$
— 80°                      25°	0,0710 "	$\epsilon_H(-80) = + 0,217$

Le amalgame dal n. 5 in avanti della tabella III mostrarono un comportamento fra loro consimile. Durante le misure della tensione, questa si elevava gradatamente fino a raggiungere il massimo valore riportato, che in generale si mantenne costante per 6-10 ore.

Andamento analogo si ebbe per il magnesio: il valore riportato si mantenne quasi costante per 4-5 ore. Nella coppia a magnesio misurata a 15°, si notava un rapido sviluppo di idrogeno e formazione di alcoolato. I valori



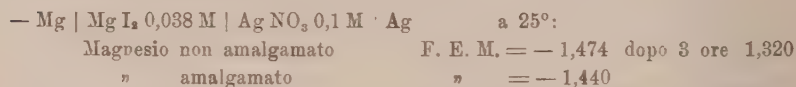
massimi e più costanti li ottenni con magnesio amalgamato. preparato riscaldando al rosso il metallo in presenza di vapori di mercurio. Il magnesio amalgamato è assai più attivo a reagire, a temperatura ambiente, del magnesio non amalgamato; ed è probabile che la tensione più bassa, presentata da quest'ultimo, si debba ad un fenomeno di passività.

#### IV. Forze elettromotrici in piridina.



N.	Mg % in atomi	F. E. M.	N.	Mg % in atomi	F. E. M.
1	5	— 1,684	7	25	— 1,848
2	10	— 1,672	8	27	— 1,858
3	14	— 1,690	9	29	— 1,826
4	18	— 1,720	10	32	— 1,753
5	21	— 1,704	11	34	— 1,578
6	23	— 1,845	12	38	— 1,584

Tensione del magnesio:



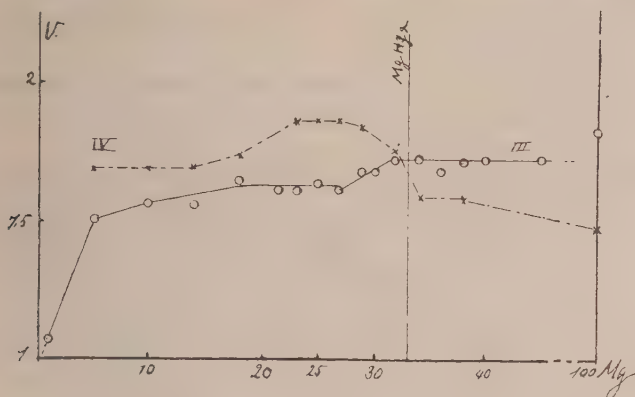
Il contegno delle amalgame di magnesio nella soluzione piridica di ioduro di magnesio si mostrò assai anormale. Le amalgame fino a circa 30 atomi si mostrarono simili, nel comportamento, a quelle di calcio; le tensioni variarono soltanto lentamente. Invece le amalgame oltre questa concentrazione, contrariamente a quanto doveva osservarsi, mostrarono una tensione inferiore ed incostante al massimo grado, fenomeno che si accentua nel magnesio che mi fornì in molteplici prove sempre tensioni inferiori a quelle delle amalgame.

Questo fenomeno sembra dovuto ad una passività del magnesio in piridina. È da notarsi che, come le amalgame di calcio, le amalgame di magnesio si ricoprivano, a lungo, di uno strato bruno di sostanza insolubile in piridina.

Nel seguente diagramma la curva III è data dai valori  $\epsilon_H$  a — 80° delle amalgame di magnesio in alcool metilico; la curva IV segue le f. e. m. delle coppie in piridina.

La curva III mostra un gomito a circa 30 % atomi di magnesio: ciò si accorda con l'analisi termica che ha condotto al solo composto  $\text{MgHg}_2$ . Lo spostamento da 33 % a 30 % atomi del flesso è forse dovuto ad una incompleta formazione del composto  $\text{MgHg}_2$  (a 169°).

Nella curva delle tensioni in piridina si rende nuovamente manifesta l'influenza dei fenomeni di passività cui ho più sopra accennato; dal suo andamento appare come questi fenomeni siano in relazione con la costituzione della lega.



Riassumendo, dalla media delle f. e. m. delle coppie ad amalgame di magnesio dai 18 % ai 30 % atomi di magnesio, per il composto  $MgHg_2$  e per il magnesio abbiamo, in alcool metilico a  $-80^\circ$ ,

—  $MgHg_2$  |  $MgCl_2$  0,35 M |  $MgCl_2$  0,35 M,  $Hg_2Cl_2$  |  $Hg$  =  $-1,851$  V.; da cui  $\epsilon_R$  =  $-1,634$   
 — Mg " " " " " =  $-2,035$  " "  $-1,818$

In piridina a  $25^\circ$ :

$MgHg_2$  |  $MgI_2$  0,038 M |  $AgNO_3$  0,1 M |  $Ag$  =  $-1,844$  V.

Fra magnesio ed  $MgHg_2$  sussisterebbe quindi, a  $-80^\circ$ , una differenza di 0,184 Volta.

Debbo osservare, a proposito della tensione del magnesio in alcool metilico, quale risulta dalle mie esperienze,  $-1,82$  ( $\epsilon_H$ ), che questo valore è assai superiore a quello finora adottato,  $-1,59$  <sup>(1)</sup>. Quest'ultimo dato, del resto, appariva assai basso rispetto al calore di formazione dei composti alo-genati del magnesio. E giova tener presente poi che nell'acqua e nei solventi ossidrilati si hanno fenomeni di depolarizzazione con i metalli fortemente elet-troaffini, dovuta alla decomposizione, operata da essi, del solvente.

#### CONCLUSIONI.

1) Dalle ricerche su esposte risulta l'influenza del solvente sulla ten-sione dei metalli puri non solo, ma anche delle loro amalgame. Specialmente nel magnesio e per le sue amalgame in piridina si presentano fenomeni di

<sup>(1)</sup> Kistiakowsky, Z. Elektr. 19 (1908). Tensione in soluzione acquosa di solfato di magnesio : —  $Mg$  |  $MgSO_4$  0,5 M;  $\epsilon_H$  =  $-1,59$  ( $18^\circ$ ). Ricordo che a  $15^\circ$  in alcool metilico ho determinato il potenziale ( $\epsilon_H$ ) dell'elettrodo —  $Mg$  |  $MgCl_2$  0,35 M =  $-1,802$ .

passività che non si manifestano, o si manifestano in grado minore, nell'alcool metilico.

2) Dal confronto delle tensioni delle amalgame di magnesio con quelle di calcio, e dei due metalli, risulta:

Mg — 1,82 V; Ca — 1,98 ( $\epsilon_{H_2}$  a — 80° in alcool metilico: Mg Cl<sub>2</sub> 0,35 M; Ca Cl<sub>2</sub> 0,25 M)

Mg Hg<sub>2</sub> — 1,63; Ca Hg<sub>2</sub> — 1,60

Mg Hg<sub>2</sub> — 1,84; Ca Hg<sub>2</sub> — 1,82 ( $\epsilon$  25° in piridina: Mg I<sub>2</sub> 0,038 M; Ca I<sub>2</sub> 0,0093 M.

Rispetto all'elettrodo, in piridina, Ag | AgNO<sub>3</sub> 0,1 M).

La tensione del composto di magnesio è superiore, per quanto in piccolo grado, a quella del composto del calcio, pure essendo le due soluzioni dei sali di magnesio più concentrate delle due corrispondenti di calcio. Vi sarebbe quindi un'inversione nell'ordine delle tensioni, passando dai due metalli ai loro composti che l'analisi termica ci indica come i più ricchi in mercurio che ci presentano rispettivamente i due metalli. Questo fatto richiama quanto altri autori avevano osservato sulla tensione di alcune amalgame in rapporto alle tensioni dei metalli corrispondenti (<sup>1</sup>).

Da quanto precede si giustificano le ricerche che sto compiendo, sia sul calore di formazione delle amalgame di cui mi sono occupato, sia sulle tensioni dei composti presentati da altre leghe dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi.

**Chimica.** — *Anidridi e amine da acidi  $\alpha$ -amidati* (<sup>2</sup>). Nota II di F. GRAZIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota precedente (<sup>3</sup>) ho riferito i risultati ottenuti dallo studio del comportamento di alcuni acidi  $\alpha$ -amidati, riscaldati con glicerina o con idrocarburi: ed ho dimostrato come sia valida la tesi del prof. Balbiano, che cioè per l'anidrifazione non è necessario l'intervento della glicerina. Espongo qui i dati sperimentali ottenuti colla leucina, colla tirosina e colla cistina, dati che mi hanno permesso di trarre le conclusioni già esposte.

*Leucina.* — La leucina usata per queste ricerche era un prodotto sintetico della Ditta C. A. F. Kahlbaum: ben cristallizzata in fogliette bianche, fondeva a 287°.

Avendo fatto, come il Maillard, il riscaldamento colla glicerina, osservai durante tutta la reazione sviluppo di vapori ammoniacali. Dalla massa glicerica

(<sup>1</sup>) Cohen e Kettemteil, Z. anorg. Ch. 38 (1904), 198; Kettemteil, ibidem. 213.

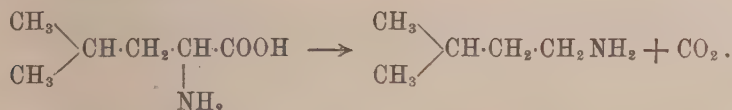
(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

(<sup>3</sup>) Questi Rendiconti, 1915, I, pag. 822.

raffreddata si possono raccogliere degli aghetti colorati in bruniccio. nella quantità di gr. 0,34 (invece di gr. 0,86, quale sarebbe il calcolato per la ciclo-leucil-leucina: si ha cioè un rendimento, in prodotto greggio, di solo il 39 % del teorico, assai inferiore quindi a quello ottenuto coll'alanina. Il Maillard non porta alcun dato in proposito). Cristallizzati dall'alcool, si hanno dei begli aghetti bianchi, lucenti, che fondono a 268° (non corr.; il Maillard dà come P. F. 271° corr.).

In una prima prova di riscaldamento con difenilmetano, gr. 1 di leucina e cc. 15 dell'idrocarburo vennero portati alla temperatura di 172° in mezz'ora; e tra 172° e 180° mantenuti per 8 ore: dopo questo tempo il liquido è giallo carico, e contiene ancora circa la metà (gr. 0,44) di leucina inalterata, che si libera dal difenilmetano lavando con benzolo bollente. Avendo però estratto 3 volte questo residuo solido con piccole quantità di alcool perfettamente anidro, per evaporazione del solvente ho avuto un residuo di aghetti bianchi, finissimi, all'aspetto identici a quelli dell'anidride, e fondenti a 262°-263°: la quantità però è minima (gr. 0,01), e nelle prove successive non sono più riuscito ad ottenerne nemmeno tracce: non ho potuto perciò accertare la formazione di ciclo-leucil-leucina.

Durante il riscaldamento, nella parte del tubo esterna alla stufa si è andato formando un deposito bianco cristallino, in gr. 0,52: è solubilissimo nell'acqua, e dà forte effervescenza con acido cloridrico; non è altro che carbonato di isoamilamina: <sup>(1)</sup>



Avendo in un'altra prova introdotto il tubo nella stufa già portata a 100°, e poi riscaldato per 40 minuti fino a raggiungere i 245°, la rendita in carbonato dell'amina fu di gr. 0,85. In altre prove successive ho sperimentato a temperature meno elevate, per vedere se ciò eventualmente favorisse la formazione dell'anidride: ma il risultato fu negativo, e non ho ottenuto che un minore rendimento in amina: e ciò pel fatto che, prolungandosi assai il tempo di reazione, il carbonato di isoamilamina si decompone, ed essa volatilizza. Così ad es. avendo riscaldato per circa 9 ore senza oltrepassare i 190°, si ottennero gr. 0,70 di carbonato di isoamilamina; questo si ridusse a gr. 0,36 in un'altra prova, in cui avevo mantenuto il tubo per 14 ore a 160°-165°; e infine in un riscaldamento complessivo di 45 ore a 150°-160°, non si ha affatto deposito di carbonato dell'amina, che man mano che si forma si decompone e volatilizza: alla fine della reazione vi sono ancora gr. 0,13 di leucina indecomposta.

<sup>(1)</sup> Quest'amina fu ottenuta dallo Schwanert (Lieb. Ann. 102, 225) per distillazione secca della leucina: ma l'Autore non dà il rendimento della reazione.



Tutte le porzioni di carbonato di isoamilamina vengono trasformate in cloridrato, e questo purificato per cristallizzazione dall'acqua: si presenta in mammellonecini bianchi, costituiti da minutissimi aghi. Viene poi trasformato nel cloroplatinato, che cristallizza in fogliette giallo-oro.

gr. 0,1700 del cloroplatinato, calcinati, diedero gr. 0,0570 di Pt.

gr. 0,3060 " " diedero cc. 12,9 di N, letti su KOH a 18° e 732<sup>mm</sup>.

Trovato	Calcolato per $(C_8H_{11}.NH_2.HCl) \cdot PtCl_4$
Pt % 33,53	33,41
N % 4,67	4,79

*Tirosina.* <sup>(1)</sup> — La tirosina adoperata proveniva dall'idrolisi dello scudo della tartaruga: il prodotto era ben cristallizzato, e all'analisi s'era dimostrato assai puro.

Per mezzo del riscaldamento colla glicerina mi è stato possibile isolare e identificare un'anidride della tirosina: e l'intervallo di temperatura a ciò più favorevole è quello fra 180° e 185°.

Gr. 1 di tirosina sospesi in cc. 15 di glicerina, furono riscaldati per 8 ore a 170°-180°. Il liquido è assai imbrunito, ma perfettamente limpido: anche mantenuto per 24 ore a 0°, non si separa nulla di solido: si diluisce allora con 3-4 volumi di acqua, si lascia in riposo per 24 ore, poi si raccoglie su filtro il precipitato bruno formatosi: lavato ripetutamente con acqua fredda e seccato a 100°, il residuo è di gr. 0,43.

In una seconda prova il riscaldamento si fece per 4 ore a 175°-185°; il prodotto secco, ottenuto collo stesso trattamento del precedente, è di gr. 0,51.

I prodotti delle due preparazioni (totale gr. 0,94) vengono riuniti ed esauriti per ebollizione con alcool assoluto: rimane indissolto un residuo polverulento, dell'aspetto dell'anidride cornea della glicocola, costituito forse da un'anidride complessa della tirosina; ammonta a gr. 0,27 (circa il 29 % del prodotto totale di anidrifcazione); nell'alcool si sono sciolti gr. 0,67 (circa il 71 %), che ripetutamente cristallizzati dall'alcool si presentano in

<sup>(1)</sup> Prendo occasione di questa pubblicazione del dott. Graziani per comunicare che da tre anni in questo laboratorio si stanno facendo colla sua collaborazione studi d'idrolisi di tessuti animali organizzati, mediante acidi diluiti. Abbiamo intrapreso lo studio dello scudo della tartaruga, della lana e delle scaglie di alcune varietà di pesci. Dalla tartaruga si è avuto notevoli quantità di tirosina, di glicocola, di valina e di altri acidi amidati. Dalla lana il prodotto principale finora isolato è la cistina in quantità notevole (7,2 %). Speriamo di potere nel prossimo anno pubblicare nelle Memorie di questa Accademia i risultati dettagliati delle nostre ricerche.

begli aghi bianchi disposti a rosette: sono costituiti da un'anidride della tirosina <sup>(1)</sup>,  $(C_9H_{11}O_3N - H_2O)x$ .

Durante il riscaldamento della tirosina colla glicerina i vapori reagivano costantemente alcalino, ed era distintissimo l'odore ammoniacale e fenilcale proprio dell'ossifenil-etilamina: aumentando la temperatura di riscaldamento aumenta la loro formazione. Avendo riscaldato gr. 2 di tirosina con cc. 20 di glicerina per 2 ore a 185°-195°. si svolsero abbondanti vapori di amina: e per distillazione a pressione ridotta (16-18 mm.) a circa 210° del prodotto solido separato, si ottenne nel tubo adduttore un lieve deposito solido dell'amina.

Questa aumentò ancora introducendo il tubo nella stufa a 200°, e mantenendolo per mezz'ora fino a raggiungere i 230°; il prodotto solido fu di soli gr. 0,35, ma maggiore fu la quantità di ossifenil-etilamina.

Le diverse porzioni di anidride, riunite e ricristallizzate dall'alcool, si presentano in aghetti bianchi disposti a rosette, di lucentezza sericea: il prodotto fonde a 278°-279° (non corr.) senza decomposizione, con leggero imbrunimento che incomincia già verso i 260°.

gr. 0,1858 diedero gr. 0,4506 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0937 di H<sub>2</sub>O.

Trovato	Calcolato per $(C_9H_9O_3N)x$
C% 66,14	66,22
H% 5,60	5,56

Se come mezzo moderatore del calore si adopera difenilmetano invece di glicerina, la reazione va nel senso della formazione di ossifenil-etilamina: ma per ottenere un buon rendimento occorre che la temperatura sia superiore ai 210°. Infatti in una prima prova, in cui si riscaldò per più di 40 ore raggiungendo solo i 210°, si ebbe decomposizione della tirosina con abbondante residuo carbonioso, e non si potè raccogliere che pochissima amina.

In prove successive, riscaldando a temperature più elevate, si è sempre formato nella parte fredda del tubo un piccolo deposito cristallino, solubile in acqua, che sviluppa CO<sub>2</sub> se trattato con acido cloridrico, e che l'analisi dimostrò essere carbonato di ossifenil-etilamina. Ma questa cristallizza in grande quantità, dal difenilmetano, nel raffreddamento: si presenta in fogliette lucenti, di aspetto micaceo, assai soffici. Il miglior rendimento in amina (gr. 0,72, cioè il 96% del teorico, che col poco sublimato come car-

<sup>(1)</sup> Anidridi della tirosina non sono finora note. Soltanto il Löw (Ber. d. d. chem. Gesell. 15, 1483), da un latte conservato per 8 anni, ottenne un deposito solido, in globetti duri, insolubili in acqua bollente e in alcool, e che bolliti con potassa caustica davano tirosina: l'autore suppone si tratti di un'anidride della tirosina. Per l'aspetto e pel comportamento è diverso dal composto da me ottenuto puro: se mai potrà essere lo stesso prodotto che ho constatato formarsi accanto a quello analizzato, e che è precisamente insolubile in alcool e in acqua.

bonato sale al 97 %) l'ottenni introducendo il tubo nella stufa già riscaldata a 245°, e a questa temperatura mantenendovelo per 2 ore e  $\frac{1}{2}$ . A temperature più basse la rendita è assai minore: riscaldato per 10 ore a 215°-225° si ebbero solo gr. 0,45 di amina.

L'ossifenil-etilamina non si riesce a purificarla per cristallizzazione dall'alcool: anche dopo 5 operazioni, sempre con ebollizione con carbone animale, era leggermente colorata e fondeva a 158°-159°. Si purifica invece bene per distillazione a pressione ridotta: a 55<sup>mm</sup> bolle a 210°-212°, e il distillato perfettamente incolore si rapprende nel tubo collettore in una massa cristallina bianchissima.

Avendo dovuto di nuovo fonderlo per raccogliarlo, è leggermente imbrunito: è tuttavia abbastanza puro, e fonde senza decomposizione a 161° (<sup>1</sup>).

gr. 0,2062 di sostanza, diedero gr. 0,5312 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1474 di H<sub>2</sub>O.

gr. 0,1848        "        ,        "        cc. 16,2 di N, letti su KOH a 17° e 743<sup>mm</sup>.

Trovato		Calcolato	
		per HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	
C %	70,25		70,02
H %	7,94		8,08
N %	9,90		10,21

I piccoli errori di analisi sono da attribuirsi alla leggera decomposizione avvenuta nella fusione del composto.

Come ho detto, in tutte le preparazioni si aveva un piccolo sublimato di carbonato dell'amina: si sciolse in acido cloridrico, e si fece il cloroplatinato che cristallizza in fogliette giallo aranciate.

gr. 0,1536, calcinati, lasciarono un residuo di gr. 0,0443 di Pt.

Trovato		Calcolato	
		per (HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> .HCl)·PtCl <sub>4</sub>	
Pt %	28,84		28,53

*Cistina.* — La cistina adoperata, prodotto dell'idrolisi della lana, si presentava in polvere cristallina bianca, che a 250°-255° imbrunisce senza fondere: all'analisi si mostrava assai pura: il potere rotatorio è di  $[\alpha]_D^{23} = -213^\circ, 62$ .

Gr. 0,5 di cistina, sospesi in cc. 10 di glicerina, vengono riscaldati lentamente: a 130° incomincia già la decomposizione con sviluppo di idrogeno solforato: a 165° è intensamente colorato in bruno; mantenuto mezz'ora a 165°-170°, si lascia poi raffreddare.

(<sup>1</sup>) L'ossifenil-etilamina fu ottenuta da Schmitt u. Nasse (Lieb. Ann. 133, 214), riscaldando la tirosina, in piccolissime quantità (pochi cgr.) a 270°: la base sublimava sulle pareti fredde del tube in una crosta bianca cristallina: P. F., 161°-163°.

Sulle pareti fredde del tubo si è formato un deposito cristallino non molto abbondante, bianco-giallastro, solubile in parte nell'acqua, con residuo giallo che ho potuto identificare per solfo (è solubile in solfuro di carbonio; brucia con fiamma azzurrognola e formazione di  $\text{SO}_2$ ): la parte sciolta dà con acido cloridrico sviluppo di  $\text{CO}_2$  e formazione di cloruro di ammonio, nella quantità di gr. 0,06.

La parte glicerica, liberata per filtrazione dal residuo carbonioso, fu sottoposta a diversissimi trattamenti: ma ogni tentativo per isolare qualche composto definito è riuscito vano.

In altre prove, variando qualche poco le condizioni di temperatura, si ottennero sempre risultati analoghi.

Adoperando il difenilmetano, occorre una temperatura più elevata (sopra i  $180^\circ$ ) e un maggior tempo di riscaldamento, perchè avvenga la decomposizione: ma in queste condizioni essa è assai completa. Come colla glicerina, nelle parti fredde del tubo si ha sempre deposito di solfo e di carbonato di ammonio (fino a gr. 0,11 da gr. 0,5 di cistina). Inoltre si ha abbondante sviluppo di acido solfidrico: avendo fatto gorgogliare i vapori in una soluzione di acetato di piombo, ho potuto verificare che fino il 42 % dello solfo totale della cistina si elimina sotto forma di  $\text{H}_2\text{S}$ . Dal difenilmetano si è sempre separata una polvere nero-bruna, nella quantità di gr. 0,06-0,07 da gr. 0,5 di cistina, che in parte si scioglie in ammoniacca riprecipitando con acido acetico: è una piccola quantità di cistina inalterata. Il residuo, ripetutamente lavato con ammoniacca, contiene ancora in grande quantità azoto e solfo: ma in alcun modo mi è riuscito di purificarlo, pure essendo in parte solubile in alcool.

Il cloruro d'ammonio, ottenuto per soluzione in acido cloridrico del carbonato sublimato, viene purificato per cristallizzazione dall'acqua: determinato il cloro col metodo di Volhard, gr. 0,1436 di sostanza richiesero cc. 26,5 di soluzione  $\text{N}/_{10}$  di  $\text{AgNO}_3$ .

Trovato  
 $\text{Cl}\%$  65,39

Calcolato per  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
66,28

L'errore piuttosto rimarchevole è dovuto probabilmente a piccole quantità di un'amina che si trova mescolata al cloruro d'ammonio: il composto ha infatti permanentemente un odore caratteristico, e trattato con potassa caustica dà un lievissimo precipitato: ma per la poca sostanza a disposizione non mi è stato possibile isolarla.



Chimica. — *Azione della luce su benzofenone ed acido butirrico* <sup>(1)</sup>. Nota di R. DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il prof. Paternò, come ha accennato in questi Rendiconti <sup>(2)</sup>, ha dato a me l'incarico di studiare i prodotti che si formano, per azione della luce, su una mescolanza di benzofenone ed acido butirrico normale.

Il 10 febbraio 1915, fu aperto un tubo che era stato esposto alla luce dal 28 giugno 1909 al 10 aprile 1910, contenente 80 gr. di acido butirrico normale e 50 gr. di benzofenone.

Nell'aprire il tubo si è notato svolgimento di gas, che ha continuato per qualche minuto, e che si è riconosciuto per anidride carbonica.

Il liquido è di colore giallo arancio intenso; la sostanza solida depositatasi al fondo del tubo è di colore giallo sporco; filtrata alla pompa e dissecata, pesa gr. 19, e così impura fonde a 170-176°. Dall'alcool bollente si deposita cristallizzata in prismi, che fondono a 184-186°: si tratta quindi di benzopinacone.

Il liquido, dopo aggiunta di una soluzione di carbonato di potassio, fino a reazione alcalina (si è inteso un forte odore di frutta) si è estratto con etere. Distillato il solvente rimane un olio leggero, di odore caratteristico, che il prof. Paternò ha riconosciuto per butirrato di propile <sup>(3)</sup>.

Le acque, dopo estratte con etere, si acidificano con HCl diluito. In fondo al recipiente si deposita una sostanza rossa vischiosa (gr. 11). Le acque madri, dopo un giorno, sono ancora lattiginose, ma estratte con etere lasciano poche gocce di residuo oleoso.

Con una piccola porzione di questo acido così impuro, si fa il sale d'argento, e si analizza:  
sostanza gr. 0,0473 Ag gr. 0,0133 Ag % 28,11.

Per il butirrato d'argento ( $C_4H_7O_2Ag$ ) si calcola Ag % 55,38.

Per un composto di 1 mol. di butirrato d'argento + 1 molec. di benzofenone ( $C_{17}H_{17}O_3Ag$ ) si calcola Ag % 28,65.

Circa 5 gr. di questo acido, così oleoso, si fa bollire con acqua di barite, ma non si discioglie che una piccolissima porzione.

La soluzione acidificata con HCl. diluito, deposita poche gocce oleose, che hanno odore di acido butirrico.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Paternò, questi Rendiconti. 24 (1), 674 (1915).

<sup>(3)</sup> Paternò, loc. cit.

La parte indiscioltta si fa bollire con pochissimo alcool, ma soltanto una piccola parte si discioglie. La porzione indiscioltta in acqua di barite e in alcool, si tratta con carbonato sodico. La soluzione filtrata si acidifica con HCl diluito. Precipita una sostanza di colore giallo mattone, che si raccoglie su filtro e si lava molto bene con acqua. Dopo averla dissecata in essiccatore per due giorni, se ne determina il punto di fusione: a 120° incomincia a diventare rossa e a 130° circa si fonde in una goccia oleosa rossa.

Questo acido si analizza:

Sostanza gr. 0,2044 , CO<sub>2</sub> gr. 0,5531 , H<sub>2</sub>O gr. 0,1196

Donde %:

	Trovato	Calcolato per 1 molec. di ac. butirrico + 1 molec. di benzofenone (C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> )
C	73,44	75,6
H	6,66	6,51

Con una porzione dell'acido così purificato si fa il sale d'argento; si fa dissecare e si analizza:

sostanza gr. 0,0955 Ag gr. 0,0276.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Ag
Ag	28,90	28,65

Il rimanente degli 11 gr. di acido greggio si discioglie in acqua con qualche goccia d'ammoniaca. Quindi si aggiunge nitrato d'argento. Precipita così il sale d'argento in fiocchi gelatinosi di colore giallo bruno. Si lascia in essiccatore, nel vuoto, per 5 giorni.

Una determinazione d'argento, non avendo dato buoni risultati, si purifica questo sale lasciandolo per 1 giorno in presenza di alcool etilico a freddo. Si filtra e si lava bene con alcool; questo passa colorato in giallo pallido; e distillato rimangono poche gocce di un olio di colore rosso bruno, con odore di acido butirrico.

Il sale d'argento, così purificato, si dissecca nel vuoto, in presenza di acido solforico, poi a 100° fino a peso costante e si analizza:

sostanza gr. 0,1848 Ag gr. 0,0532

sostanza gr. 0,2361 CO<sub>2</sub> gr. 0,4681 H<sub>2</sub>O gr. 0,0937

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Ag
Ag	28,79	28,65
C	54,07	54,10
H	4,44	4,50

Il medesimo sale d'argento (circa gr. 1.22), si tiene in sospensione in pochi c. c. di alcool e si aggiungono poi c. c. 7 di HCl N/2.

Dopo aver riscaldato a b. m. per 1 ora circa, si deposita il cloruro di argento. Si lascia ancora a b. m. per 1 ora. poi si filtra. Il liquido filtrato è di colore giallo bruno, e per aggiunta di acqua precipita una sostanza del medesimo colore. Le acque madri anche dopo 3 giorni sono lattiginose. Si estrae tutto con etere, e si distilla poi il solvente: rimane allora un olio di colore rosso bruno, che dopo qualche giorno è ancora semi-solido. Si discioglie tutto in poca ammoniacca e si estrae nuovamente con etere. La soluzione ammoniacale, dopo aver scacciato l'etere, si acidifica con HCl diluito. Precipita una sostanza di colore giallo mattone, che si filtra e si lava bene con acqua. Sono dei cristalli non ben definiti e frantumati, che a 75° incominciano a colorarsi in giallo arancio, e a 125-130° fondono in un liquido di colore rosso.

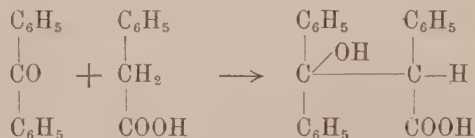
L'acido, così purificato, è solubile in alcol etilico e metilico, benzolo e cloroformio. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato si discioglie colorando la soluzione in rosso.

Dai risultati analitici ottenuti e dai fatti osservati posso concludere che il benzofenone e l'acido butirrico normale, hanno dato luogo a due reazioni ben distinte:

1°) formazione di butirrato di propile, con la quale si spiega la presenza di anidride carbonica e la formazione di benzopinacone;

2°) sintesi di un acido per addizione di una molecola di benzofenone con una di acido butirrico.

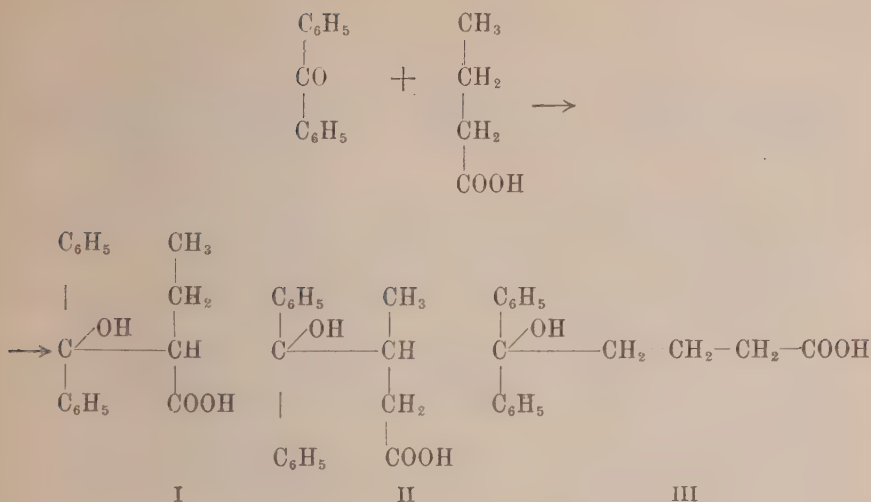
Già Paternò e Chieffi <sup>(1)</sup> avevano avuto formazione di un ossiacido da una reazione analoga; e cioè da benzofenone ed acido fenil-acetico avevano ottenuto l'acido  $\beta$ -trifenil-lattico, secondo lo schema seguente:



È molto probabile quindi che tra acido butirrico e benzofenone sia avvenuta una reazione simile.

In questo caso però è possibile la formazione di tre composti a seconda che il legame tra il CO del benzofenone ed un carbonio dell'acido butirrico, è in posizione  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ , rispetto al carbossile, secondo lo schema seguente:

(1) Paternò e Chieffi, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 323 (1910).



La formazione del primo poteva sembrare la più probabile, ma essendo riuscito in questi giorni a fare la sintesi appunto dell'acido  $\alpha$  etil- $\beta$ -difenil-lattico, posso affermare fin da ora che non è identico a questo, poichè ha punto di fusione e proprietà diverse: presto renderò noti i risultati di queste esperienze che ho ancora in corso.

La formula terza non è da escludersi completamente, ma è difficile che si sia formato un acido di questo tipo, perchè in queste sintesi il gruppo  $\text{CH}_3$  reagisce molto difficilmente, così, per es., se si espongono alla luce benzofenone ed acido acetico, si ottengono i prodotti inalterati (<sup>1</sup>).

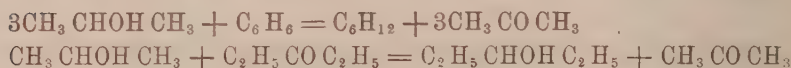
È quindi molto probabile che l'acido che ho descritto, ottenuto per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone e acido butirrico normale, abbia la formula II, sia cioè l'acido  $\beta$ -metil- $\gamma$ -ossi- $\gamma$ -difenil-butirrico.

(<sup>1</sup>) Paternò e Chieffi, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 322 (1910).



Chimica-fisica. — *Sugli equilibrii dell'idrogenazione*. Nota di M. PADOA e B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una nostra Nota precedente <sup>(1)</sup> abbiamo studiato i due equilibri



in presenza di catalizzatori, ne abbiamo determinate le costanti e le abbiamo confrontate con i valori ricavati teoricamente, applicando il teorema di Nernst.

Per il calcolo delle *costanti chimiche* delle sostanze che costituivano i nostri equilibrii, ci siamo limitati ad adoperare la formula in funzione del rapporto di Trouton e proposta dallo stesso Nernst.

Con tal metodo risultò l'accordo fra l'esperienza e la teoria.

Le costanti chimiche si sarebbero potute calcolare anche in altre maniere con opportuna combinazione di queste due formule proposte da Nernst:

$$(1) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4.571 T} + 1.75 \log T + \frac{\mathcal{E}T}{4.571} + C$$

$$(2) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3.5 T - \mathcal{E} T^2) \left(1 - \frac{p_0}{\pi_0}\right)$$

dove  $\mathcal{E}$  è la differenza dei calori molecolari del gas e del condensato allo zero assoluto;  $p$  è la tensione di vapore della sostanza considerata alla temperatura assoluta  $T$ ;  $\lambda_0$  il calore di vaporizzazione allo zero assoluto;  $\pi_0$  la pressione critica;  $\lambda$  il calore di vaporizzazione alla temperatura  $T$ .

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, XXIII (1914), 2° sem., pag. 84.

Approfittiamo dell'occasione per correggere alcuni errori sfuggiti nella stampa:

	<i>errato</i>	<i>corretto</i>
pag. 85, 2ª equazione	$\log K = \frac{Q_0}{4,571 T} + \dots$	$\log K = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \dots$
" 86, ultima equazione	$K = \frac{p_{\text{alc. isopr.}}^3 p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{acet.}}^3 p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}$	$K = \frac{p_{\text{alc. isopr.}}^3 p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{acet.}}^3 p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}$
" 89, riga 12	$Q = 0,7$	$Q = -0,7$
" " " 18	$\log K = \dots$	$\log K_1 = \dots$
" " " 20	$\log K = 0,832 \text{ e } K_1 = 2,15$	$\log K_1 = 0,8226 \text{ e } K_1 = 2,10$

Ma, non conoscendosi le pressioni critiche e i calori di vaporizzazione di alcune delle nostre sostanze, non abbiamo potuto calcolare le costanti anche in questa seconda maniera. Il confronto non sarebbe stato privo d'interesse, date le divergenze già messe in rilievo da C. F. Mündel (<sup>1</sup>), tra i valori delle costanti che si ottengono adoperando l'uno o l'altro metodo di calcolo.

Ora, in un lavoro di U. Grassi (<sup>2</sup>), resosi noto alcun tempo dopo la nostra pubblicazione citata, nel quale egli si occupa di queste stesse divergenze fra i valori delle costanti chimiche, troviamo determinati sperimentalmente i calori di vaporizzazione e le pressioni critiche di alcune sostanze: fra queste, il dietilchetone e l'alcool isopropilico.

Ma se con questo abbiamo il valore delle costanti chimiche del dietilchetone e dell'alcool isopropilico, manca ancora il modo di calcolare le costanti chimiche dei nostri equilibri, mancando le costanti che si riferiscono al cicloesano e al dietilcarbinolo. Tuttavia abbiamo creduto di poter calcolare, con sufficiente approssimazione per i nostri scopi, le costanti ancora ignote, ammettendo l'uguaglianza del rapporto fra le due costanti di due sostanze analoghe, calcolate secondo la formula di Trouton, al rapporto fra le costanti delle stesse sostanze, calcolate con le formule (1) e (2). Così, essendo 3,39:3,71 il rapporto delle costanti del dietilcarbinolo e dell'alcool isopropilico (dalla formula di Trouton), abbiamo creduto di poterlo uguagliare al rapporto fra la costante incognita del dietilcarbinolo e quella dell'alcool isopropilico, dedotta dalle formule (1) e (2).

Così abbiamo potuto raccogliere nella seguente tabella le costanti calcolate nei due modi; abbiamo inoltre creduto bene calcolare le costanti anche per mezzo della formula di Trouton corretta in funzione della temperatura assoluta di ebollizione ( $C = I, 331 \log T - 0,00098 T$ , dove  $T$  è la temperatura assoluta di ebollizione) (<sup>3</sup>).

SOSTANZE	COSTANTI CHIMICHE	
	dalle for. (1) e (2)	dalla cost. di Trouton
		dalla cost. di Trouton corretta
Alcool isopropilico . . . . .	4,94	3,71
Acetone . . . . .	3,74	3,08
Dietilcarbinolo . . . . .	4,51	3,39 ( <sup>4</sup> )
Dietilchetone . . . . .	4,54	2,92
Benzolo . . . . .	4,37	2,9
Cicloesano . . . . .	4,30	2,85
		3,043

In base ai dati di questa tabella si possono così calcolare le costanti di equilibrio, ottenendo tre serie di valori a seconda che risulta la somma-

(<sup>1</sup>) Zeitschr. für Physik. Chemie, 1914, pag. 435.

(<sup>2</sup>) Nuovo Cimento (6), VII, 1, 313.

(<sup>3</sup>) Nernst, Theoretische Chemie (1912), 279.

(<sup>4</sup>) Media delle due costanti già calcolate nella Nota precedente.

toria delle costanti dell'una o dell'altra colonna. In questa seconda tabella raccogliamo le  $\Sigma vC$  con le costanti di equilibrio corrispondenti calcolate e trovate.

EQUILIBRIO	$\Sigma vC$ dalle for. (1) e (2)	K calc.	$\Sigma vC$ dal rapp. di Trouton	K calc.	$\Sigma vC$ dal rapp. di Trout. cor.	K calc.	K trov.
Alc. isoprop., benzolo, cicloesano, acetone .	3,67	21,13	1,94	0,394	1,057	0,0515	0,23
Alc. isoprop., dietilchet., dietilcarb., acetone . .	1,23	38,3 30,4	( <sup>1</sup> ) 0,16	3,26 2,59	( <sup>1</sup> ) 0,012	2,30 1,84	( <sup>1</sup> ) 3,45 2,07

Da un confronto dei varî valori di K, appare subito come il calcolo di questi in base a  $\Sigma vC$  ricavata dalle formule (1) e (2) porti a risultati discordanti da quelli sperimentali. Anche in questo caso (<sup>2</sup>) gli errori dovuti all'esperienza non sembrano poter esser causa di discordanze così notevoli. Queste divengono assai più piccole quando le  $\Sigma vC$  si calcolano in base al rapporto di Trouton, o in base all'equazione in funzione della temperatura assoluta di ebollizione.

Queste nostre osservazioni ci confermano nell'idea che il calcolo delle costanti chimiche non permetta colle formule finora proposte di giungere a risultati molto precisi, massime quando si tratti di processi a bassa tonalità termica.

**Chimica-fisica.** — *Sopra alcune nuove relazioni che servono a calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare dei solidi.*  
Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota precedente (<sup>3</sup>) ho dimostrato come si possa calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare di un elemento allo stato solido mediante il valore dell'entropia alla sua temperatura di fusione, ed ho calcolato i valori di  $\nu$  per 26 corpi semplici.

Si potrà quindi, mediante le relazioni ed i coefficienti indicati nella detta Nota, dedurre  $\nu$  per corpi, di cui ho calcolata l'entropia, ma non si hanno i dati sperimentali richiesti dalla formula di Lindemann

$$\nu = k \sqrt{\frac{T}{mV^{2/3}}}.$$

(<sup>1</sup>) Le coppie di questi valori si ottengono a seconda che si consideri l'effetto termico = -0,7, oppure = -0,5.

(<sup>2</sup>) Nuovo Cimento, loc. cit.

(<sup>3</sup>) Questi Rendiconti, pag. 835.

Così, applicando il coefficiente dei metalloidi, si ottiene per il cloro  $\nu = 1,6 \times 10^{12}$  e per il bromo  $\nu = 1,1 \times 10^{12}$ .

I valori da me calcolati per il cloro  $1,6 \times 10^{12}$  e per il potassio  $1,7 \times 10^{12}$  trovano una prima conferma in quello dell'argo, per il quale O. Sackur <sup>(1)</sup> avrebbe calcolato il valore  $1,3 \times 10^{12}$ . D'altra parte Ramsay e Travers dimostrarono doversi collocare l'argo fra Cl e K nel sistema periodico. Difatti abbiamo:

Cloro . . . .	$m = 35,46$	$\nu = 1,6 \times 10^{12}$
Argo . . . .	39,88	$1,3 \times 10^{12}$
Potassio . . . .	39,1	$1,7 \times 10^{12}$

Confrontando le frequenze dei componenti di un composto binario con quella di questo, ho trovato che per composti binari di analoga costituzione come KCl, KBr, NaCl, KI, il rapporto fra la frequenza del composto e la somma delle frequenze specifiche dei componenti è pressochè costante, cosicchè si può calcolare la frequenza di un composto binario moltiplicando per  $\frac{4}{3}$  la somma delle frequenze dei suoi componenti.

Ho potuto verificare detta relazione valendomi dei valori delle frequenze dei detti quattro sali. le sole state finora determinate direttamente mediante misure ottiche. Sono quelli stessi valori, che hanno servito al Nernst per la verifica della formola dei calori specifici di Nernst e Lindemann, in cui ha trovato in generale valori così concordanti da non lasciar dubbio sulla identità completa delle frequenze termiche e ottiche <sup>(2)</sup>.

Rubens e Hollnagel <sup>(3)</sup> trovarono per il cloruro di potassio due valori delle lunghezze d'onda dei raggi residui, cui corrispondono i due valori di  $\nu \times 10^{-12}$ : 4,78 e 4,18 medio 4,48. Dai miei valori delle frequenze  $1,7 \times 10^{12}$  per il K, e  $1,6 \times 10^{12}$  per il Cl, si calcola colla suenunciata relazione per KCl  $\nu = 4,4 \times 10^{12}$ , risultato quasi coincidente con quello determinato direttamente. Colla suddetta formola di Lindemann <sup>(4)</sup>, assumendo il coefficiente  $k = 4,23 \times 10^{12}$ , quale risultò dalle misure ottiche per la silvina, si calcolerebbe  $4,7 \times 10^{12}$ , coll'altra, contenente la costante dielettrica  $5,3 \times 10^{12}$ .

Così pure Rubens e Hollnagel ottennero per il bromuro di potassio il valor medio:  $3,6 \times 10^{12}$ . Dai miei valori  $1,7 \times 10^{12}$  per K e  $1,1 \times 10^{12}$  per Br si calcola per KBr:  $3,7 \times 10^{12}$ ; valore pure quasi coincidente con quello trovato sperimentalmente. Colla prima formola di Lindemann si calcolerebbe  $3,5 \times 10^{12}$ .

<sup>(1)</sup> Ann. d. Physik, 40 (1913).

<sup>(2)</sup> W. Nernst, *Application de la théorie des quanta à divers problèmes physico-chimiques*. Nei *Rapports et Discussions* di Bruxelles (1911).

<sup>(3)</sup> Phil. Mag. Mai (1910). Sitzungsber. Preuss. Akad., 26 (1910).

<sup>(4)</sup> Physik. Zeits., 11 (1910).



Per il joduro di potassio colle misure ottiche si è trovato:  $\nu = 3,10 \times 10^{12}$ . Dai miei valori  $1,7 \times 10^{12}$  per il K, e  $1,1 \times 10^{12}$  per il J, si calcola per KI  $3,7 \times 10^{12}$ , valore pure concordante con quello trovato.

Per il cloruro di sodio le stesse misure ottiche hanno dato i due valori  $5,4 \times 10^{12}$  e  $6,3 \times 10^{12}$ , medio  $5,9 \times 10^{12}$ . Dai miei valori  $2,9 \times 10^{12}$  per il Na e  $1,6 \times 10^{12}$  per il Cl, si calcola per NaCl  $6,1 \times 10^{12}$ , valore concordante col medio trovato.

Colla prima delle formole di Lindemann si calcolerebbe  $6,0 \times 10^{12}$ , colla seconda  $9,7 \times 10^{12}$ .

L'accordo fra i valori calcolati e quelli sperimentali è così soddisfacente che non si può considerare come dovuto soltanto al caso. Potremo quindi usare, almeno per i sali aloidi, la seguente espressione per calcolare la frequenza  $\nu$  di un composto binario mediante le frequenze dei componenti  $\nu_1$  e  $\nu_2$ :

$$\frac{\nu}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{4}{3}.$$

Credo interessante far notare che la somma delle due frequenze  $\nu_1$  e  $\nu_2$  dei componenti risulta così essere la media aritmetica fra la frequenza del composto e quella che ne differisce di un'ottava.

Secondo il Nernst si dovrebbe ammettere in KCl ed in NaCl la stessa frequenza per l'atomo metallico e per l'atomo alogeno, e cioè ugual frequenza per Na, K e Cl. In realtà solo le frequenze specifiche di K e Cl si possono considerare come uguali. Si verifica piuttosto che il rapporto fra il valore medio delle frequenze specifiche dei componenti e la frequenza del composto, in ciascuno dei sali omologhi KCl, KBr, KI, NaCl è pressochè costante, ed uguale al rapporto medio  $\frac{S_1}{n}$  per i metalli alcalini.

Non si possono stabilire dei raffronti per altri composti posti perchè mancano i dati sperimentali, nè posso farlo per i sali, per i quali Nernst ha verificato le formole dei calori specifici, poichè, come egli stesso afferma (<sup>1</sup>), per i corpi composti e specialmente per quelli polimeri le formole da lui impiegate per il calcolo, come anche quelle di Pollitzer, devono essere considerate soltanto come formole di interpolazione; e le frequenze, che in esse sono assunte, non hanno significato fisico. Per talune sostanze poi, come i cloruri e ioduri di argento, di piombo, è stato necessario introdurre più frequenze.

Potremo confrontare i valori medii dai calcolati dalle diverse espressioni date nella Nota precedente, con quelli assunti dal Nernst per i metalli nella sua verifica della formola di Nernst e Lindemann, supponendo

(<sup>1</sup>) Ann. d. Physik., 36 (1911).

come fa l'Einstein <sup>(1)</sup>, che il vero valore della frequenza specifica di un corpo sia dato dalla media aritmetica dei valori della frequenza dedotta dalla formola di Nernst e Lindemann e di quella che ne differisce di un'ottava, cioè da  $\frac{\nu + \nu/2}{2}$ . Il raffronto è fatto nello specchio seguente:

	$\nu \times 10^{-12}$ dalla formola di N. L.	$3/4 \nu \times 10^{-12}$	medio
Ag . . . . .	4,5	3,4	3,6
Al . . . . .	8,3	6,3	6,7
Cu . . . . .	6,6	5,0	5,5
Pb . . . . .	1,9	1,4	1,5
J . . . . .	2,0	1,5	1,3
Zn. . . . .	4,8	3,6	3,5

Aggiungiamo che Einstein, mediante la sua espressione della frequenza in funzione del coefficiente atomico, della densità e del coefficiente di compressibilità, ha calcolato per la frequenza del rame  $\nu = 5,7 \times 10^{12}$ , concordante col suddetto valore medio.

Come si vede abbiamo un accordo soddisfacente fra i valori delle ultime due colonne.

Il Nernst poi nello stabilire le frequenze da assumere fece talune ipotesi solo in parte confermate dai valori delle frequenze, sopra ottenuti. Così nel HgCl suppone che le frequenze dei due atomi siano molto differenti; ciò non è confermato dai valori delle frequenze di Hg e di Cl, che stanno nel rapporto  $\frac{1,0}{1,6}$ . Suppone invece che il jone mercurio oscilli presso a poco come l'atomo di piombo, ed il jone cloro come l'atomo di rame; inverso abbiamo per i due primi corpi il rapporto fra le frequenze  $\frac{1,0}{1,4}$ , poco differente dall'unità, ed invece per gli altri due  $\frac{1,6}{6,1}$ , molto differente dalla unità.

Del resto risulta che in generale l'applicazione delle formole di Einstein e di Nernst e Lindemann è alquanto arbitraria. Difatti Nernst e Lindemann stessi <sup>(2)</sup>, volendo venire a qualche conclusione sulla costituzione dei corpi solidi, li distinguono in due categorie; quelli i cui calori atomici si possono calcolare bene colla loro formola o anche meglio con quella di Debye <sup>(3)</sup>, e quelli per i quali si deve applicare una somma di espressioni di quella forma, ma con diversi valori della frequenza, in modo che si verifichi la

<sup>(1)</sup> Ivi, 35 (1911).

<sup>(2)</sup> Sitzungsber. Preuss. Akad., 1912, pag. 1160.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Phys., 39 (1912).

condizione che ad alte temperature sia soddisfatta la legge di Dulong e Petit. Nella prima categoria entrerebbero i corpi semplici, i metalli specialmente, ma anche il carbonio allo stato di diamante; nella seconda i metalloid, come zolfo ed il carbonio allo stato di grafite, ed i corpi composti. Per cui si ammette che nel primo caso si abbia a fare con corpi monoatomici, nel secondo con corpi poliatomici.

La stessa formola di Debye è fondata sopra un concetto, che differisce da quello originale di Einstein in ciò che, invece di un unico numero di vibrazioni dell'atomo, si ammette tutto uno spettro di vibrazioni specifiche, il quale però è costituito da un numero finito di linee. Ma anche l'Einstein <sup>(1)</sup> venne nel concetto che le oscillazioni termiche degli atomi siano molto lungi dall'essere monocromatiche.

Nelle premesse della teoria del Debye entra una sola costante necessaria: la frequenza limite  $\nu_m$ , la quale entra nella definizione di una temperatura caratteristica  $\theta$ , rilegata col calore specifico di ciascun corpo dalla legge seguente. Se si considera la temperatura  $T$  come un multiplo della detta temperatura caratteristica  $\theta$ , il calore specifico per tutti i corpi monoatomici è una funzione universale del rapporto  $\frac{T}{\theta}$ . La detta temperatura

caratteristica sarebbe definita da  $\theta = \frac{h}{k} \nu_m = \beta \nu_m$ , in cui, secondo Paschen-Gerlach

$$h, \text{ quanto di azione} = 7,10 \times 10^{-27} \text{ erg sec.}$$

$$k, \text{ costante di Boltzmann} = 1,47 \times 10^{-16} \text{ erg.}$$

e quindi  $\beta = 4,83 \times 10^{-11}$ .

S. Ratnowsky <sup>(2)</sup>, appoggiandosi sulla detta teoria giunse per via analitica alla conseguenza che l'entropia è una funzione universale del rapporto  $\frac{\theta}{T}$  ossia di  $\frac{\nu_m}{T}$ .

Ora se si confronta il valore di  $\nu_m$  per ciascuno dei 16 metalli, per i quali Debye e Ratnowsky hanno dato la temperatura  $\theta$ , col valore di  $\nu$ , medio dei valori dedotti dalle diverse espressioni, indicate nella mia precedente Nota, nelle quali si ammetteva una sola frequenza od al più due frequenze, differenti fra loro di un'ottava, si trova che il rapporto  $\frac{\nu_m}{\nu}$  non è costante per tutti i corpi. Però per metalli affini si trovano valori molto prossimi. Così per Fe, Ni, 1,65 e 1,66; per Na e K 1,38 e 1,47; per Cu, Ag, Au rispettivamente 1,23, 1,22, 1,26, e medio dei 16 rapporti, 1,34. Cosicchè, se non si tratta di un caso,  $\nu_m = \frac{1}{3} \nu$ . Cosicchè, siccome da  $\theta = 76$

(<sup>1</sup>) *Rapports et discussions*, Bruxelles, 1911.

(<sup>2</sup>) *Ber. Deuts. Phys. Gesells.*, 1914.

per il rubidio si deduce  $\nu_m = 1,5$ , così ne risulta  $\nu = 1,0$ , valore che sta in ordine cogli altri dei metalli alcalini, essendo per Rb,  $m = 85,4$ .

Infine nel dedurre il calore atomico a pressione costante da quello a volume costante, come nella formola di Magnus e Lindemann, si introduce un coefficiente della temperatura determinato, empiricamente, che rende anche più arbitraria l'applicazione delle formole relative.

Quindi anche piuttosto arbitraria si presenta l'applicazione delle formole, nelle quali la frequenza nei corpi composti si deduce dalla relazione indicata da Lindemann (<sup>1</sup>), che la frequenza di un elemento in una combinazione si possa calcolare coll'espressione  $\nu_1 = \nu_2 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$ , dove  $\nu_2$  è la frequenza nota sia allo stato elementare, sia in un'altra combinazione, e  $T_1$  e  $T_2$  sarebbero le temperature di fusione dello elemento libero e dell'uno o dell'altro composto. A tale proposito faccio notare che la espressione data dal Planck (<sup>2</sup>), della entropia di un corpo solido, la quale conduce alla stessa conseguenza, cui sono sopra arrivato, che cioè l'entropia varia nei diversi corpi nello stesso senso che la frequenza, è fondata sulla ipotesi, ammessa dalla teoria di Einstein, che la frequenza delle vibrazioni degli atomi di un solido sia indipendente dalla temperatura e dal volume, e che la loro energia sia un multiplo intero di un quanto elementare di energia, come si è già sopra accennato. D'altra parte il principio stesso, su cui è fondata la espressione fondamentale del Lindemann, porta ad ammettere che esso non sia applicabile a rigore che ad una sola temperatura, quella di fusione del corpo, caratterizzata dalla condizione che le ampiezze di oscillazione degli atomi raggiungano l'ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

L. Rolla (<sup>3</sup>) ha tentato di applicare la suddetta relazione fra le frequenze e le temperature di fusione per calcolare approssimativamente la affinità del zolfo per alcuni metalli, però ha dovuto introdurre una frequenza atomica media per lo zolfo del tutto arbitraria:  $8,8 \times 10^{12}$ ; che corrisponderebbe ad una molecola triatomica, stando alla frequenza specifica, sopra trovata per l'atomo di zolfo. Ora tutti i risultati sperimentali ed anche i recenti studi di Beckmann (<sup>4</sup>) tendono a dimostrare che le molecole poliatomiche di zolfo contengono sempre un numero pari di atomi di zolfo, per qualunque intervallo di temperatura.

Si può d'altronde dimostrare che anche per i composti la frequenza del moto vibratorio molecolare è proporzionale alla entropia dell'unità di massa

(<sup>1</sup>) Discussione sul Rapporto di Nernst, loc. cit.

(<sup>2</sup>) Planck, *Wärmestrahlung-Vorles. über Thermodynamik*, 1911; O. Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie u. Thermodynamik*, 1912.

(<sup>3</sup>) Gazz. Chim. ital., 43 (1913); *I Quanti di energia ed il principio di Nernst*. Pisa, 1914.

(<sup>4</sup>) Sitzungsber. Preuss. Akad., 1913, pag. 886.



alla temperatura di fusione, e che il coefficiente di proporzionalità per sali omologhi, come KCl, KBr, NaCl si può considerare come costante e si può dedurre analogamente a quanto abbiamo fatto per i corpi semplici, mediante il rapporto  $\frac{S_1}{n}$  ed il coefficiente della formola di Lindemann per detti sali. Esponiamo nello specchietto seguente i dati sperimentali introdotti nei calcoli ed i risultati ottenuti.

	M	T <sub>1</sub>	d	S <sub>1</sub>	n	$\frac{S_1}{n}$
NaCl	58,4	1077	2,170	0,687	1,43	0,48
KCl	74,5	1045	1,984	0,493	1,12	0,44
KBr	119,0	1023	2,756	0,340	0,84	0,41

Vediamo subito come anche per questi sali tanto i valori dell'entropia, quanto quelli del termine  $n$ , vanno diminuendo col crescere dei coefficienti molecolari, mentre il rapporto  $\frac{S_1}{n}$  è pressochè costante, e si può assumere il valor medio 0,44. Ora Lindemann, come si è già accennato sopra, partendo dalla frequenza specifica della silvina, dedotta dalle misure ottiche di Rubens e Hollnagel, trovò per il coefficiente della sua nota formola  $4,23 \times 10^{12}$  per i detti sali. Adottando questo coefficiente si ottiene come fattore di proporzionalità nella mia relazione  $\nu = \alpha S_1$  il valore  $\alpha = 9,6 \times 10^{12}$ .

Nello specchietto seguente sono posti a confronto i valori di  $\nu \times 10^{-12}$ , dedotti dalle misure ottiche di Rubens e Hollnagel, quelli calcolati colla formola di Lindemann  $\nu = 4,23 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{Tf}{MV^{2/3}}}$ , quelli assunti nella verifica della formola dei calori specifici di Nernst e Lindemann, e quelli dedotti dalle mie espressioni:

1) $\frac{\nu}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{4}{3}$		e	2) $\nu = 9,6 \times 10^{12} S_1$		
R. H.	L.	N. L.	P.		
			<sup>1</sup>	<sup>2</sup>	
NaCl . . .	5,9	6,0	6,1	6,6	
KCl . . .	4,5	4,7	4,4	4,8	
KBr . . .	3,6	3,5	3,6	3,7	3,3

Anche per questi sali, come per i corpi semplici, si verifica la relazione che i valori della frequenza vanno diminuendo col crescere del coefficiente molecolare, come per l'entropia. Si fa notare che il coefficiente di proporzionalità nella relazione fra frequenza ed entropia è uguale a quello trovato per gli alogeni. Si osserva una buona concordanza anche fra i valori della frequenza, calcolati mediante l'entropia, e quelli determinati direttamente colle misure ottiche.

I risultati esposti in questa e nella precedente mia Nota mi sembrano presentare il particolare interesse di far intravedere delle nuove relazioni fra la teoria atomistica e la termodinamica classica da una parte, e la moderna teoria cinetica dei calori specifici e ipotesi dei quanti d'energia dall'altra.

Chimica-fisica. — *Analisi termica di miscele di idrati e alogenuri alcalini*. II: *Composti di sodio* <sup>(1)</sup>. Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In continuazione alle ricerche sperimentali intraprese sullo studio termico delle miscele di idrati e alogenuri alcalini, riferisco in questa Nota i risultati tecnici ottenuti, studiando il comportamento ad alta temperatura dei seguenti sistemi: Na OH-Na Fl, Na OH-Na Cl, Na OH-Na Br, Na OH-Na J, formati dall'idrato di sodio e dai corrispondenti sali alogenati.

Il modo di operare fu identico a quello descritto nella Nota precedente <sup>(2)</sup>: la fusione delle miscele veniva fatta in corrente di azoto e in crogiolo di argento, e la misura delle temperature con una pila argento-nichel. Riguardo l'attaccabilità verso l'argento dell'idrato sodico, si deve notare che essa è alquanto minore del corrispondente idrato potassico; e l'idrato sodico, inoltre, è assai stabile alla fusione, cosicchè può venire riscaldato a temperatura piuttosto elevata, senza subir la minima scomposizione. I prodotti adoperati provenivano tutti dalla ditta C. Erba di Milano. Per l'idrato sodico venne determinata la quantità di carbonato e di acqua che esso conteneva. L'analisi eseguita su un prodotto preso da un vaso aperto per la prima volta, dette i seguenti risultati: Na OH contiene Na OH = 97,46 %.

Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> = 1,64 %, H<sub>2</sub> O = 0,9 %.

Nel corso delle esperienze il peso delle varie miscele venne tenuto costantemente eguale a grammi trenta.

#### *Sistema Na OH-Na Fl.*

Sul punto di fusione e di solidificazione dell'idrato sodico si hanno dati assai scarsi. Hevesy <sup>(3)</sup>, il quale studiò il comportamento termico degli idrati alcalini, dà questi punti rispettivamente a 318°,4 e a 299°,5. Neumann e Bergve <sup>(4)</sup> trovavano il punto di solidificazione a 300°. Dalle mie esperienze questi due punti risultarono rispettivamente a 310° e a 290°.

Per il fluoruro potassico il punto di fusione da me trovato a 1005° è in ottimo accordo con quello dato da Plato <sup>(5)</sup> (992°), da Kurnakow e

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> Rend. Accad. Lincei, XXIV, 1° sem., pag. 738.

<sup>(3)</sup> Zeitschrift f. ph. Chem., 73, 667 (1910).

<sup>(4)</sup> Zeitschrift f. Elektroch., 9, 271 (1914).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 364 (1907).

Žemčužny <sup>(1)</sup> (997°), differisce da quello trovato da Ruff e Plato <sup>(2)</sup> (980°), e da Puschin e Baskow <sup>(3)</sup> (1040°).

Questi due sali danno luogo a formazione di cristalli misti con lacuna di miscibilità.

Si ha quindi, a differenza del sistema KOH-KFL, formazione di due specie di soluzioni solide.

La curva delle temperature di cristallizzazione primaria si trova intermedia ai punti di solidificazione dei due componenti, e presenta un leggerissimo gomito alla concentrazione di 90 mol. % di Na OH. Per le miscele da 20 a circa 90 mol. % di idrato sodico si nota, oltre al primo, un secondo arresto alla temperatura di 360° circa. Il punto di trasformazione di Na OH, che per l'aggiunta di Na Fl viene leggermente abbassato, forma col limite delle soluzioni solide di Na Fl in KOH, un eutettico, il quale presenta un massimo di durata a circa 80 mol. % di idrato sodico e si annulla rispettivamente a circa 5 e a 10 mol. % di Na OH.

Mentre per le miscele da 5 a 80 mol. % di Na OH fu possibile collegare con ogni esattezza la temperatura e la durata dell'arresto eutettico, per le miscele da 80 a 100 mol. % di idrato sodico questo non è possibile, poichè l'arresto dovuto alla trasformazione si confonde con quello eutettico (Vedi tabella I e fig. 1).

TABELLA I.

Peso % NaOH	Peso % NaFl	Mol. % NaOH	Mol. % NaFl	Temperatura inizio cristalliz.	Temperatura arresto	Temperatura fine cristalliz.	Temper. trasforma- zione NaOH	Temper. arresto eutettico	Durata in secondi
00.00	100.00	00.00	100.00	1005	—	—	—	—	—
10.00	90.00	10.64	89.54	960	—	850	—	—	—
20.00	80.00	20.83	79.17	922	360	—	—	260	20
30.00	70.00	31.12	68.88	885	360	—	—	260	40
40.00	60.00	41.15	58.85	845	360	—	—	263	70
50.00	50.00	51.23	48.77	800	360	—	—	263	90
60.00	40.00	61.22	38.72	685	365	340	—	265	120
70.00	30.00	71.14	28.86	580	365	330	—	265	140
80.00	20.00	82.25	17.75	430	365	320	270	—	—
90.00	10.00	90.86	9.64	365	365	318	280	—	—
95.00	5.00	95.56	4.44	340	—	315	285	—	—
100.00	00.00	100.00	00.00	310	—	—	290	—	—

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem. 52, 186 (1907).

<sup>(2)</sup> Ber. 36, 2363 (1903).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem. 81, 349 (1913).

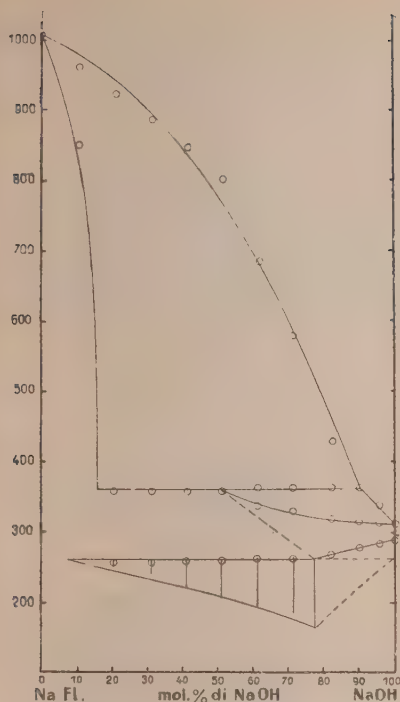


FIG. 1.

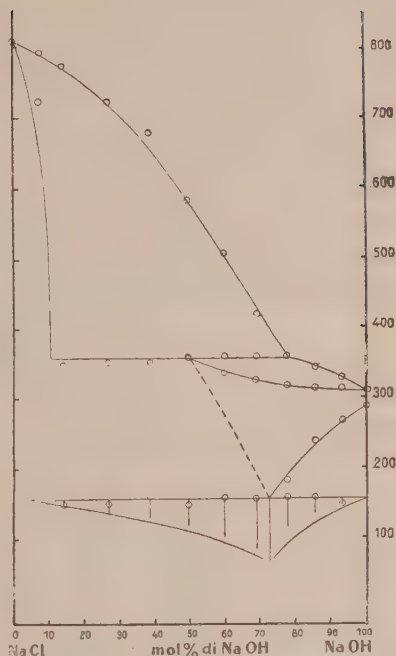


FIG. 2.

### Sistema Na OH-Na Cl,

Il punto di fusione di Na Cl giace, secondo le mie esperienze, a  $806^{\circ}$ . Esso è in buon accordo con quello dato da White <sup>(1)</sup> ( $800^{\circ}$ ), da Arndt <sup>(2)</sup> ( $805^{\circ}$ ), da Ruff e Plato <sup>(3)</sup> ( $820^{\circ}$ ), da Hüttner e Tammann <sup>(4)</sup> ( $810^{\circ}$ ), da Menge <sup>(5)</sup> ( $808^{\circ}$ ), da Truthe <sup>(6)</sup>, da Sandonnini <sup>(7)</sup> ( $806^{\circ}$ ).

Questo sistema è analogo al precedente: si ha formazione di soluzioni solide di due specie con lacuna di miscibilità. La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro di sodio a quello dell'idrato corrispondente, presentando un gomito assai accentuato alla temperatura di  $350^{\circ}$  e alle concentrazione di circa 75 mol. % di Na OH.

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem. 69, 305.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. Elektroch. 12, 337 (1906).

<sup>(3)</sup> Ber. deutsch. Ges. 36, 2357 (1903).

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem. 52, 191 (1907).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. Anorg. Ch. 72, 162 (1911).

<sup>(6)</sup> Zeitschr. Anorg. Ch. 76, 137 (1912).

<sup>(7)</sup> Rend. Accad. Lincei [5], 20, I, 457 (1911).



Il punto di trasformazione dell'idrato sodico viene considerevolmente abbassato per aggiunta anche di piccole quantità di cloruro sodico e dà luogo, col limite delle soluzioni di Na Cl in Na OH, alla formazione di un arresto euttico. Questo arresto presenta un massimo di durata a 73 circa mol. % di Na OH, e si annulla rispettivamente a circa 5 e a 100 mol. % di idrato sodico.

Dalle curve di raffreddamento non fu possibile cogliere alcun punto della curva di cristallizzazione che discende dal limite delle soluzioni solide di Na Cl in Na OH. Con ogni probabilità la mancanza di questi arresti è dovuta ad uno sviluppo troppo debole di calore non apprezzabile praticamente (Vedi fig. 2 e tab. II).

TABELLA II.

Peso % NaOH	Peso % NaCl	Mol. % NaOH	Mol. % NaCl	Temperatura inizio cristallizzaz.	Temperatura fine arresto	Temperatura fine cristallizzaz.	Temperatura trasforma- zione NaOH	Temperatura arresto eutettico	Durata in secondi
00.00	100.00	00.00	100.00	806	—	—	—	—	—
5.00	95.00	7.67	92.33	790	—	722	—	—	—
10.00	90.00	13.96	86.04	770	348	—	—	145	10
20.00	80.00	26.73	73.27	720	350	—	—	150	30
30.00	70.00	38.66	61.34	675	350	—	—	160	40
40.00	60.00	49.50	50.50	580	358	—	—	150	70
50.00	50.00	59.52	40.48	505	360	335	—	160	100
60.00	40.00	68.80	31.20	418	360	320	—	150	140
70.00	30.00	77.43	22.57	360	360	318	185	160	80
80.00	20.00	85.10	14.90	345	345	315	240	160	50
90.00	10.00	92.96	07.04	330	330	312	270	155	20
100.00	00.00	100.00	00.00	310	310	—	290	—	—

### Sistema Na OH-Na Br.

La temperatura di solidificazione di Na Br da me trovato (776°) è in buon accordo con quella data da molti autori, come Ruff e Plato (loc. cit.) (775°); Kurnakow Žemežušny (loc. cit.) (768°); Crae <sup>(1)</sup> (761°).

Come appare dal diagramma di solidificazione questi due sali sono completamente miscibili allo stato liquido. La curva di cristallizzazione primaria consiste di due rami, i quali dipendono rispettivamente dai punti di solidificazione di Na Br e di Na OH, e s'intersecano in un punto eutettico alla temperatura di 260° circa.

Dalle curve di raffreddamento si può dedurre con ogni sicurezza che non si ha formazione, nemmeno in rapporti assai ristretti, di soluzioni solide, giacchè si osserva in modo evidente l'arresto eutettico anche per le

<sup>(1)</sup> Ann. phys. (3), 55 (1895).

miscele più ricche di ciascuno dei due componenti. Il punto di trasformazione dell'idrato sodico si osserva solo per la miscela a 95,74 mol. % di Na OH e si mantiene costante a 290° (Vedi fig. 3 e tab. III).

#### *Sistema Na OH-Na J.*

Sul punto di fusione dell'ioduro sodico si trovano dati di diversi autori. Ruff e Plato (loc. cit.) danno questo punto a 650°; Hüttner e Tammann (loc. cit.) a 664°, Kurnakow e Žemčuzny (loc. cit.) a 660°. Dalle mie esperienze esso risulta a 665°.

I dati termici di questi due sali sono raccolti nella tabella IV e nella fig. 4.

Come appare dal diagramma di solidificazione questi due sali danno luogo alla formazione di un composto decomponibile.

Dal punto di fusione di Na I, la curva di cristallizzazione primaria discende regolarmente fino a 65 mol. % di idrato sodico dove presenta un evidente gomito; poi ridiscende e s'interseca col ramo di curva discendente dal punto di solidificazione di Na OH in un punto eutettico a 220° e a circa 82° mol. % di idrato sodico.

Per le miscele sino a 65 mol. % di Na OH, si nota, nelle curve di raffreddamento, oltre al primo, un secondo arresto alla temperatura di 300°, il quale assume un massimo di durata a 40 mol. % di Na OH.

Questo arresto coincide con la formazione di un composto decomponibile alla fusione, al quale, con ogni probabilità spetta la formola  $2 \text{ Na OH} \cdot 3 \text{ Na J}$ .

L'arresto eutettico, si nota benissimo sulle curve di raffreddamento, anche per alcune miscele di concentrazione in ioduro sodico superiore a quelle corrispondenti al composto. Questo è un caso anormale già spiegato da Tammann <sup>(1)</sup> e già trovato da Sandonnini <sup>(2)</sup> nei due sistemi  $\text{Pb I}_2\text{-Pb Fl}_2$  e  $\text{KCl-Cu Cl}$ . Esso è dovuto al fatto che la reazione che dà luogo al composto non accade completamente durante il tempo in cui avviene il raffreddamento.

Il punto di trasformazione di Na OH si presenta per la miscela a 3 mol. % di Na J, praticamente alla stessa temperatura che per l'idrato sodico puro.

Questo e il netto arresto eutettico anche per le miscele le più ricche dei due componenti, fanno supporre l'assenza di cristalli misti, o la formazione di essi in limiti assai ristretti.

Concludendo l'idrato di sodio dà:

col fluoruro e col cloruro soluzioni solide di due specie con lacuna di miscibilità;

col bromuro formazione di un semplice eutettico;

coll'ioduro formazione di un composto decomponibile alla fusione della probabile formola  $2 \text{ Na OH} \cdot 3 \text{ Na J}$ .

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem. 45 (1905), 24.

<sup>(2)</sup> Rend. Accad. Lincei [5], 20, I, 172 (1911); [5], 20, I, 457 (1911).

Dal comportamento termico di queste coppie di sali sodici e dai sali potassici già descritti in una Nota precedente, apparisce chiaramente, che se si eccettuano i fluoruri i quali, avvicinandosi nel comportamento agli idrati corrispondenti, si staccano dagli altri alogenuri, la solubilità allo stato solido, va gradatamente diminuendo passando dai cloruri, ai bromuri ed agli ioduri, ossia col diminuire dell'elettroaffinità dell'anione.

Il formarsi poi per i sali di sodio di un semplice entetico per il sistema Na OH-Na Br, e di un composto per il sistema Na OH-Na J, a differenza dei corrispondenti sali potassici, i quali danno luogo per il sistema KOH-KBr, a formazione di soluzioni solide con lacuna di miscibilità, e per il sistema KOH-KJ a un semplice entetico, è da attribuirsi, con ogni verosimiglianza, ella minore elettroaffinità del Na<sup>+</sup> rispetto a quella del K<sup>+</sup>.

TABELLA III.

Peso % NaOH	Peso % NaBr	Mol. % NaOH	Mol. % NaBr	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature arresto entetico	Durate in secondi	Temperature trasformazione NaOH
00.00	100.00	0.00	100.00	765	—	—	—
2.50	97.50	6.19	93.81	750	260	20	—
10.00	90.50	22.32	77.68	675	260	40	—
20.00	80.00	40.00	60.00	575	260	70	—
30.00	70.00	52.44	47.56	475	260	90	—
40.00	60.00	63.29	36.71	395	262	110	—
50.00	50.00	71.84	28.16	320	260	135	—
60.00	40.00	79.36	20.64	260	260	150	—
70.00	30.00	85.78	14.22	275	260	120	—
80.00	20.00	90.91	9.09	290	255	70	—
90.00	10.00	95.74	4.26	302	250	20	290
100.00	0.00	100.00	00.00	310	—	—	290

TABELLA IV.

Peso % NaHO	Peso % NaJ	Mol. % NaOH	Mol. % NaJ	Temperature inizio cristallizzaz.	Tempera- ture 1 arresto	Durate in secondi	Temper. arresto eutetico	Durate in secondi	Temperature trasforma- zione NaOH
0.00	100.00	0.00	00.00	665	—	—	—	—	—
5.00	95.00	16.34	83.66	615	290	20	—	—	—
10.00	90.00	29.41	70.59	560	290	40	220	20	—
12.00	88.00	33.77	66.23	540	295	50	220	30	—
15.00	85.00	40.10	59.90	505	295	70	220	40	—
20.00	80.00	48.54	51.46	430	300	40	220	70	—
30.00	70.00	61.98	38.02	320	300	20	—	—	—
35.00	65.00	67.05	32.95	290	—	—	225	100	—
40.00	60.00	71.43	28.57	285	—	—	225	120	—
45.00	55.00	75.75	24.25	260	—	—	225	140	—
50.00	50.00	79.1	20.9	235	—	—	225	150	—
60.00	40.00	84.74	15.26	245	—	—	225	120	—
70.00	30.00	89.74	10.26	270	—	—	220	90	—
80.00	20.00	93.89	6.11	290	—	—	215	40	—
90.00	10.00	96.98	3.02	305	—	—	210	20	285
100.00	00.00	00.00	00.00	310	—	—	—	—	290

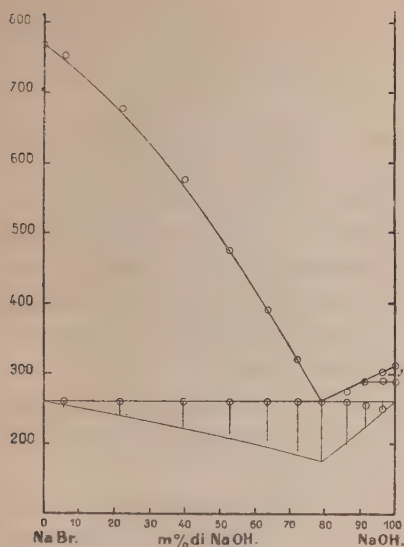


FIG. 3.

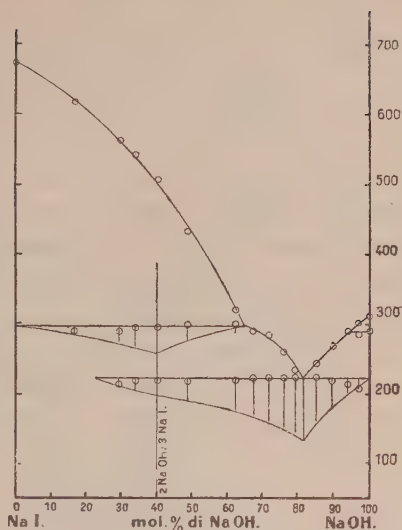


FIG. 4.

**Mineralogia.** — *Contributo alla mineralogia sarda. Sopra alcuni interessanti cristalli di baritina.* Nota di E. GRILL, presentata dal Corrisp. FEDERICO MILLOSEVICH.

I campioni di baritina sarda da me studiati provengono da due località: dal Piolanas Sud (Iglesias) e dalla miniera Piccalinus (Guspini) già ricordata per il quarzo studiato in una precedente Nota.

Di quest'ultima località ebbi un solo esemplare, ma assai interessante, perchè costituito da cristalli con facce e spigoli arrotondati. Tali cristalli, assai grandi, translucidi, incolori, sono disposti subparallelamente fra loro (senza però dar luogo al fenomeno della « haüfung ») sopra una matrice di quarzo e di pirite.

Nelle parti arrotondate essi hanno assunto una lucentezza speciale, tendente alla lucentezza grassa, che contrasta con quella vitrea-adamantina delle facce o porzioni di facce rimaste intatte.

La perfetta specularità di talune facce, nonchè la striatura abbastanza regolare delle zone arcuate, induce a credere che la causa della curvatura non sia dovuta a corrosione chimica o meccanica, ma sia piuttosto congenita.

Nonostante la poca perfezione dei cristalli, è ancora possibile riconoscere le forme, le quali sono fra le più comuni della baritina e vi costi-



tuiscono la combinazione:  $c \{001\}$ ,  $m \{110\}$ ,  $d \{102\}$ ,  $o \{011\}$ ,  $b \{010\}$ ; ove il pinacoide orizzontale  $c \{001\}$  è il più sviluppato e conferisce quindi ai cristalli un abito tabulare, assai meno marcato, però, di quello della baritina che passo ora a descrivere.

Gli esemplari provenienti da Piolanas sud sono in numero di quattro; uno dei quali è costituito da baritina quasi opaca, biancastra, su diaspro ocraceo, compatto. I suoi cristalli presentano le caratteristiche zonature di accrescimento, e sono così fortemente appiattiti secondo  $c \{001\}$  da dar luogo a vere e proprie lamine, che vanno ancora assottigliandosi ai bordi. In mezzo alle lamine, disposte come stecche di un ventaglio chiuso, si osservano numerosissimi altri cristallini, dello stesso minerale, irregolarmente distribuiti, più lucenti, trasparenti e sempre spiccatamente lamellari.

Le facce limitanti questi due tipi d'individui sono quelle delle forme più comuni già ricordate, e, nei cristalli maggiori esse sono tanto imperfette, e rugose da non permettere più le misure angolari.

I tre altri campioni di Piolanas sud sono invece in cristalli perfetti, assai adatti per le misure goniometriche, più o meno trasparenti, con un colore giallino dovuto ad ossido di ferro.

In due di questi campioni i cristalli sono molto grandi e si presentano attaccati alla matrice per l'asse  $[y]$  <sup>(1)</sup>, precisamente come quelli di Vassera (Varese) studiati dall'Artini. Secondo questa direzione essi assumono la maggiore grandezza lineare che, in taluni, non è meno di 10 mm. L'*habitus* è perfettamente tabulare e così marcato che per delle dimensioni orizzontali, medie, di millimetri  $5 \times 7$  si ha sempre uno spessore inferiore ai 2 millimetri.

Il terzo campione è costituito invece da cristalli assai più piccoli, più chiari, meno appiattiti, ma per contro ancora più marcatamente allungati secondo l'asse  $[y]$ . Essi si presentano fittamente aggruppati fra loro sopra una matrice baritico-ocracea.

Per quel che riguarda le forme cristalline della baritina di Piolanas sud, mi limiterò a riportarne l'elenco e le combinazioni, poi che, com'è noto, la baritina sarda è omai ben conosciuta dal lato<sup>«</sup> cristallografico dopo gli

(<sup>1</sup>) NOTA. — Seguo l'orientazione cristallografica, più generalmente accettata, ossia quella di Hany adottata da Miller, Dana, Strüver, Goldschmidt, secondo la quale la direzione di sfaldatura perfetta coincide con  $\{001\}$  e quella di sfaldatura quasi perfetta col prisma  $\{110\}$ . Nell'altra orientazione seguita presentemente ancora dallo Tschermak (*Lehrbuch der Mineralogie*, siebente Auf., pag. 660, Wien., 1915) il piano di sfaldatura perfetta ha il simbolo  $\{010\}$  e il diametro corrispondente al nostro asse  $[y]$  è disposto verticalmente e quindi i cristalli appaiono allungati in quel senso.

studii di G. B. Negri <sup>(1)</sup>, C. Riva <sup>(2)</sup>, F. Millosevich <sup>(3)</sup>, G. D'Achiardi <sup>(4)</sup> e G. Lincio <sup>(5)</sup>.

Le forme da me osservate sono le seguenti:

$a \{100\}$	$m \{110\}$	$d \{102\}$	$o \{011\}$	$z \{111\}$
$b \{010\}$	$\lambda \{210\}$			$y \{122\}$
$c \{00.\}$	$\beta \{310\}$			

Il prisma verticale  $\beta \{310\}$  è nuovo per i giacimenti sardi; le altre 9 forme sono tutte note e assai comuni. Queste 10 forme sono associate come segue:

1 <sup>a</sup>	$a$	$m$	$o$	$d$		
2 <sup>a</sup>	"	"	"	"	$z$	
3 <sup>a</sup>	"	"	"	"	$b$	
4 <sup>a</sup>	"	"	"	"	"	$a$
5 <sup>a</sup>	"	"	"	"	$\lambda$	$b$
6 <sup>a</sup>	"	"	"	"	"	$a$
7 <sup>a</sup>	"	"	"	"	"	$\beta$

La combinazione di gran lunga più comune, e caratteristica per i cristalli più grossi, è la 3<sup>a</sup> con  $b$  sempre assai subordinato.

La baritina di Piolanas sud è quindi poco ricca di forme, relativamente a quella dei filoni di Montevecchio, studiata dal Negri, il quale vi osservò 22 forme sicuramente determinate, con una bella serie di piramidi (10). Anche sulla baritina di Piolanas sud ho potuto constatare che le piramidi  $z \{111\}$  e  $y \{122\}$  compaiono sempre con facce piccolissime, sovente appena percettibili, ma perfette, piane e lucentissime. Questo fatto è assai notevole data la discreta frequenza di tali forme e la semplicità del loro simbolo. Del resto, se si prescinde dalle quattro forme  $c \{001\}$ ,  $m \{110\}$ ,  $o \{011\}$ ,  $d \{012\}$ , sempre presenti, si può ben dire che tutte le altre sono pochissimo sviluppate e sfuggono assai facilmente ad un primo esame.

Anche le facce delle quattro forme predominanti si presentano sui cristalli da me studiati molto piane. Non tutte però sono lucenti e quindi

(1) *Sopra le forme cristalline della baritina di Montevecchio* (Sardegna) Panebianco. Rivista di mineralogia e cristallog. ital., vol. XII, pag. 3, Padova, an. 1892.

(2) *Sopra alcuni minerali di Nebida*. Rend. R. Acc. Lincei, vol. XI, 1° sem., Roma, an. 1897.

(3) *Zolfo ed altri minerali di Malfidano presso Buggerru* (Sardegna), ibid.; *Apunti di mineralogia sarda* (baritina dell'isola di S. Pietro); ibid., vol. IX, 1° sem., Roma, an. 1900.

(4) *Minerali del Sarrabus* (Sardegna), Atti d. Soc. tosc. sc. naturali. Memorie, vol. XVII, Pisa, an. 1900.

(5) *Sulla baritina dello scavo Cungiaus. Miniera di Monteponi* (Sardegna), Atti d. R. Accad. d. sc., vol. XLIV, Torino, an. 1909.

particolarmente appropriate per buone misure goniometriche. Quelle del prisma fondamentale  $m \{110\}$  sono, benchè piane, quasi sempre opache o su tutta la loro estensione, o almeno parzialmente; quelle del pinacoide  $c \{001\}$  sono invece abbastanza lucenti, ma, specie nei grandi cristalli, leggermente screziate.

Di gran lunga più perfette, piane e speculari sono le facce dei due prismi  $o \{011\}$  e  $d \{120\}$ , le quali sono perciò particolarmente indicate per la determinazione delle costanti.

Prendendo tutte le misure, di egual peso, ricavate dagli angoli  $(102)$ :  $(01\bar{1})$  e  $(011)$ :  $(01\bar{1})$  dei vari cristalli misurati, ho notato, che, mentre quelle del primo angolo subiscono piccole variazioni e vanno quasi perfettamente d'accordo con il valore calcolato dalle costanti di Negri per la barritina di Levico [adottate anche per i cristalli di Montevecchio (Sardegna)], i valori angolari di  $(011)$ :  $(01\bar{1})$  variano invece a seconda della grandezza dei cristalli. E precisamente detto angolo aumenta e si discosta assai dal valore teorico nei cristalli più grossi, mentre esso si mantiene molto vicino al valore teorico nei cristalli piccoli.

Delle due facce  $(011)$ ,  $(01\bar{1})$ , una, dà sovente immagini luminose multiple (due o tre), mentre l'altra fornisce sempre una immagine unica, nettissima. Ma anche in questo caso puntando l'immagine più vicina a quella data dalla seconda faccia, si ha ancora, quasi sempre, nei cristalli più grandi un valore angolare maggiore di quello teorico.

Però per eliminare qualsiasi ombra di dubbio ho, naturalmente, scelto le sole misure ottenute da facce che davano immagini semplici e nettissime. Le misure sono le seguenti:

$(011): (01\bar{1})$	$= 74^{\circ}40'$
"	$= 74 \ 40$
"	$= 74 \ 42$
"	$= 74 \ 42$
"	$= 74 \ 46$
"	$= 74 \ 48$
"	$= 74 \ 48$
"	$= 74 \ 50$
"	$= 74 \ 52$
"	$= 74 \ 52$
Media	$= 74 \ 46$ ; calcolato (Negri) $= 74^{\circ}38'$

Dalla media di questi 10 angoli si ricava per il parametro  $c$  il valore 1,3087 che è (prescindendo da quelli dati da Moÿs e da Beudant, perchè assai antichi) assieme a quello calcolato da Beckenkamp, uno dei più bassi, come risulta anche dal quadro seguente, in cui è riportato pure

il valore teorico dell'angolo  $(011):(01\bar{1})$  corrispondente alle varie costanti.

$a:b:c = 0,81509:1:1,30992$	Beckenkamp	$(011):(01\bar{1}) = \text{calc. } 74^{\circ}42'$
" = 0,81263:1:1,31156	Artini	" = " 74 39
" = 0,81404:1:1,31189	Negri	" = " 74 37
" = 0,81286:1:1,31252	Repossi	" = " 74 36
" = 0,81461:1:1,31269	Fenyés <sup>(1)</sup>	" = " 74 36
" = 0,81520:1:1,31359	Helmacker	" = " 74 34

Il valore teorico dell'angolo  $(011):(01\bar{1})$  che si avvicina, più di tutti, a  $74^{\circ}46'$  è quello ottenuto dalle costanti di Beckenkamp, nelle quali, però, il rapporto  $\frac{a}{b}$  è diverso da quello dato da Negri che pure si conviene bene alla baritina di Piolanas sud.

Nei cristalli di questo giacimento sardo bisogna dunque ammettere che, durante l'accrescimento, il rapporto parametrico  $\frac{b}{c}$  aumenta, ossia le facce di  $o\{011\}$ , soltanto, non si mantengono parallele a quelle primitive. Questo fenomeno che ha luogo anche in alcuni altri minerali deve avvenire, a più forte ragione, nella baritina, la quale presenta, com'è noto da tempo, la cosiddetta da Kopp « *doppelter bildung* » cioè il cambiamento completo di forma durante il suo accrescimento.

Non riporterò gli altri valori angolari ottenuti nella determinazione delle singole forme, o nella verifica degli altri angoli, poichè essi concordano, in modo soddisfacentissimo, con i valori teorici ricavati sia dalle costanti di Negri, o anche di Helmacker (adottate da Dana, Riva e Millosevich).

Osserverò ancora che anche la baritina di Piolanas sud presenta, non raramente, il già ricordato fenomeno della « *Haüfung* » cioè la spiccata tendenza a formare degli aggruppamenti ipoparalleli, che per i loro angoli rientranti hanno tutta l'apparenza di veri e propri geminati.

**Teratologia.** — *Di alcune anomalie nella Beta vulgaris* L.  
Nota di O. MUNERATI e T. V. ZAPPAROLI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Queste costanti sono state adottate da Gonnard, Ungemach e anche da Lacroix nella sua *Mineralogie de la France et de ses colonies*.



Fisiologia vegetale. — *Ancora sull'assimilazione diretta dell'azoto atmosferico libero nei vegetali* <sup>(1)</sup>. Nota dei dott. EVA MAMELI e GINO POLLACCI, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

In una Nota preliminare sull'assimilazione dell'azoto pubblicata nel 1909 e nella successiva Memoria completa <sup>(2)</sup>, noi riferimmo i risultati di numerose ricerche sperimentali il cui scopo era quello di studiare l'assimilazione dell'azoto libero dell'aria in piante appartenenti a ordini diversi (dalle alghe alle fanerogame superiori).

In tali esperienze erano da noi state evitate le cause d'errore dovute: 1° all'incompleta sterilizzazione delle culture; 2° alla presenza dei composti azotati dell'aria; 3° allo sviluppo incompleto delle piante; 4° ai metodi analitici di dosaggio dell'azoto totale; cause d'errore che complessivamente non erano state evitate da nessuno degli autori che ci avevano preceduto nello studio di quest'importante problema.

Le culture vennero fatte, parte in mezzo liquido, parte in sabbia di quarzo puro. Le soluzioni nutritizie adoperate furono: la soluzione completa Knop e una soluzione nutritizia priva di composti azotati, così costituita: H<sub>2</sub>O gr. 1000 ; CaHPO<sub>4</sub> gr. 0,50 ; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gr. 0,25 ; MgSO<sub>4</sub> gr. 0,25 ; CaSO<sub>4</sub> gr. 0,25 ; Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gr. 0,02.

I metodi d'analisi adoperati furono:

1°) *L'analisi indiretta*, consistente nella ricerca dell'azoto contenuto nei semi e nel substrato, e di quello rimasto nel terreno e contenuto nella pianta. La differenza tra le due somme ci dava la quantità di azoto guadagnata o perduta.

2°) *L'analisi diretta*, consistente nell'analisi dell'aria confinata in cui alcune piante avevano vissuto per qualche mese. Per confronto con l'analisi dell'aria esterna, riportata a pressione e a temperatura eguale, si notava se le piante avevano o no sottratto azoto all'atmosfera.

I risultati ottenuti dalle culture e dalle analisi, concordi nella quasi totalità, ci permisero di concludere che la proprietà di assimilare l'azoto libero dell'aria, dalla maggioranza degli autori attribuita al solo plasma

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto botanico di Pavia, aprile 1915.

<sup>(2)</sup> Mameli E. e Pollacci G., *Sull'assimilazione diretta dell'azoto atmosferico libero nei vegetali* (Atti Ist. botanico di Pavia, XIV, pp. 159-257), 1911 con 3 tavole.

dei bacteri, e fortemente discussa per le alghe, potesse estendersi « anche alle Crittogame vascolari e alle Fanerogame. in generale al plasma vegetale. *tenendo ben presente tuttavia, che le condizioni di cultura, sia chimiche che fisiologiche, influiscono potentemente sul fenomeno* ». È appunto per quest'ultima ragione che, in piante ottenute da culture fatte in laboratorio noi riuscimmo a constatare l'assimilazione di quantità d'azoto libero relativamente tenui, ciò tuttavia non diminuisce l'importanza del fenomeno e non esclude che in determinate condizioni di sviluppo — a noi per ora ignote — i vegetali possano usufruire con grande attività dell'azoto libero atmosferico.

Fra i principali risultati da noi ottenuti erano i seguenti, che riportiamo integralmente, perchè necessari agli scopi critici che si prefigge la seguente Nota:

« Tra le Hydropteridee: l'*Azolla caroliniana* e la *Salvinia natans* si dimostrarono straordinariamente atte all'assimilazione dell'azoto libero atmosferico. Se per la prima specie la sterilizzazione non poteva effettuarsi completamente causa la sua nota simbiosi con l'*Anabaena*, la seconda specie invece venne resa completamente sterile per mezzo dell'acqua ossigenata, che si dimostrò un disinfettante utilissimo per tal genere di esperienze. Le analisi, sia delle piante, sia dell'aria in cui esse avevano vissuto, confermarono i risultati che già dallo sviluppo apparente delle piante si potevano prevedere;

« La *Lemna major* e la *L. minor*, rese sterili e coltivate in soluzione sterile esente d'azoto combinato, si svilupparono abbondantemente e diedero all'analisi notevoli aumenti d'azoto;

« Culture di *Raphanus sativus*, di *Acer Negundo*, di *Cucurbita Pepo*, di *Polygonum Fagopyrum*, ottenute in substrati sterili, ed in ambiente esente di composti azotati, diedero all'analisi notevoli aumenti di azoto, pienamente giustificati dalla completa astinenza di azoto combinato a cui queste piante erano state costrette.

Il loro sviluppo, relativamente alle condizioni in cui le piante crescevano, era notevole, e dimostrava anche *a priori* che esse assimilavano lo azoto libero atmosferico;

« Culture delle stesse piante, ottenute in substrato contenente una quantità nota di azoto combinato e in aria priva di composti azotati, diedero anch'esse all'analisi aumenti d'azoto notevoli, e variabili a seconda della quantità d'azoto somministrato. Si osserva cioè che ad una maggiore quantità di azoto ricevuta dalla pianta, corrisponde una minore attività assimilatrice dell'azoto libero, e che, mentre la pianta che ha assimilato tutto l'azoto combinato che le è stato fornito, dà la maggiore percentuale di azoto libero assorbito; il contrario avviene per quelle piante che, al momento dell'analisi, non avevano assorbito che una parte dell'azoto del terreno ».

Due brevi Note <sup>(1)</sup> apparse su quest'argomento dopo la pubblicazione del nostro lavoro, ci porgono l'occasione di confermare pienamente i risultati delle nostre esperienze, che non sono per nulla infirmati da quelli di Oes e di Molliard, date le condizioni specialissime nelle quali questi autori hanno posto a vegetare le piante sottoposte ad esperienza, invece di attenersi al metodo da noi seguito.

Oes conferma anzitutto le nostre ricerche per ciò che riguarda l'assimilazione dell'azoto libero dell'aria per parte dell'*Azolla*, concludendo anche egli che quando la pianta manca di nitrati nel substrato si contenta di un'altra sorgente di azoto; e che questa mancanza di azoto combinato può, in buone condizioni di cultura, agire come stimolo d'accrescimento.

Che nel caso dell'*Azolla* l'assimilazione dell'azoto libero sia facilitata dall'associazione simbiotica di questa pianta con alghe del genere *Anabaena*, non è una scoperta dell'Oes, come sembrerebbe da alcune parole della Nota di Molliard, ma è un fatto che era stato già da noi constatato (vedi pag. 62 della nostra Memoria), tanto che dichiarammo che la sterilizzazione di queste piante non era possibile, data la presenza di endofiti nei loro tessuti. Tuttavia, che la presenza dell'alga sia indispensabile per l'assimilazione dell'azoto libero da parte dell'*Azolla*, neanche l'Oes ha dimostrato, nè poteva farlo, dato che questa simbiosi è largamente diffusa in tutte le *Azolla*, e data l'impossibilità di privare la pianta del suo ospite. Con tutta probabilità la consociazione favorisce e rende più copiosa l'assimilazione dell'azoto libero, dato che, come diversi autori dimostrarono, e noi confermammo, vi sono alghe capaci di tale assimilazione.

Contrariamente a ciò che avviene nell'*Azolla*, Oes afferma che *Salvinia auriculata*, *Lemna trisulca*, *L. gibba* e *L. polyrrhiza*, coltivate in soluzioni nutritizie esenti d'azoto, non assimilano l'azoto libero dell'aria. Osserviamo anzitutto che la soluzione nutritizia priva d'azoto somministrata dall'autore a queste delicate piante acquatiche, doveva necessariamente essere inadatta al loro sviluppo se non addirittura nociva, e che essa è ben diversa da quella da noi usata. Infatti, la soluzione usata da Oes è così costituita: H<sub>2</sub>O dist. gr. 1000 ; Mg SO<sub>4</sub> gr. 0,25 ; CaCl<sub>2</sub> gr. 1 oppure gr. 0,62 ; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gr. 0,50 ; KCl gr. 0,12 ; Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> tracce.

È noto che i sali di cloro più adatti per la nutrizione vegetale sono quelli di potassio e di sodio; Wypfel <sup>(2)</sup> inoltre trovò che soluzioni di cloruri (di magnesio, calcio, potassio e alluminio), in concentrazioni varie dal

<sup>(1)</sup> Oes A., *Ueber die Assimilation des freien Stickstoffs durch Azolla* (Zeitschr. f. Bot., V, 145), 1913 ; Molliard M., *L'azote libre et les plantes supérieures* (Comptes rendus de l'Ac. d. Sciences, 160, 310), 1915.

<sup>(2)</sup> Wypfel M., *Weitere Versuche über den Einfluss der Chloride auf das Wachstum der Pflanze* (Jahresber. d. Niederöster. Landes-Realgymn., 23, 1892).

0,5 al 2 ‰, sono nocive per piantine di *Zea*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Cucurbita*, ecc.

Nella soluzione adoperata da Oes il tenore in cloruri è del 0,074-0,112 ‰, percentuale rappresentata in massima parte da cloruro di calcio ch'è tra i sali di cloro uno fra i più nocivi alle piante; non si capisce quindi perchè egli abbia scelto tale sale e l'abbia somministrato in dosi tanto elevate. Inoltre il trasporto delle piantine dall'acqua dolce del fossato o della vasca nella quale vivevano, ad una soluzione siffatta non può essere avvenuto senza che il loro sistema radicale ne abbia in qualche modo sofferto.

Un altro appunto che dobbiamo fare alla Nota di Oes è quello della assoluta mancanza di analisi per ciò che riguarda le *Salvinia* e le *Lemna*. Mentre le analisi riportate dall'autore per le *Azolla* sono numerose, per le altre piante non v'è parola, nè di analisi dell'aria dalla quale l'azoto libero potesse o no essere stato sottratto, nè delle piante stesse. È bensì vero che lo scarso sviluppo delle culture ottenute dall'Oes, data la soluzione nutritizia ch'egli usò, doveva essere poco incoraggiante per intraprendere la ricerca analitica, ma non è men vero che in questioni così delicate e precise di chimica fisiologica solo l'analisi rigorosamente condotta può dire l'ultima parola.

Le esperienze del Molliard riguardano esclusivamente dieci culture di *Raphanus sativus*, ottenute in soluzione nutritiva contenente l'azoto sotto forma di cloruro ammonico. Dalle analisi fatte egli ottiene, in quattro casi, un aumento d'azoto, e precisamente di mg. 0,19 ; 0,09 ; 0,12 ; 0,17 (risultati che, nonostante siano stati ottenuti da piante poste in condizioni di cultura inadatte al loro buon sviluppo, sono conformi a quelli da noi ottenuti); in sei casi, invece, una diminuzione di mg. 0,02 ; 0,13 ; 0,16 ; 0,15 ; 0,08 ; 0,10. Dopo ciò l'autore conclude che il *Raphanus sativus* non ha la proprietà di utilizzare l'azoto libero dell'aria.

Che questa deduzione sia, più che affrettata, illogica, noi possiamo affermarlo riportando integralmente le seguenti parole dello stesso Molliard, che ne fanno fede:

« À la vérité, je me suis placé, pour ces premières expériences, dans des conditions un peu spéciales; les plantes ont toujours eu à leur disposition de l'azote combiné et, d'après Mameli et Pollacci, l'assimilation de l'azote de l'air serait favorisée par la faim de la plante en azote combiné; d'autre part, les plantes ont eu à leur disposition du glucose et, de ce fait, leur nutrition a été en grande partie saprophytique ».

Noi aggiungiamo che non solo per queste due ragioni la soluzione nutritizia adoperata dall'autore era la meno adatta per la dimostrazione in parola, ma che essa doveva necessariamente essere di ostacolo allo sviluppo delle piantine, data l'eccessiva quantità di glucosio (50 gr. per 1 litro!) in essa contenuta. Infatti, osservando al microscopio tessuti di piantine di



*Raphanus sativus* coltivate in una soluzione nutritizia contenente glucosio nella proporzione di gr. 50 per un litro, come ha usato Molliard, si nota un'accentuata plasmolisi nelle cellule dell'apice radicale. Oltre a ciò lo sviluppo delle piantine è evidentemente ostacolato e quasi arrestato, quindi, piante in condizioni così anormali non sono certo adatte per controllare le nostre ricerche.

L'autore non descrive l'aspetto delle piante al termine delle culture, che vennero fatte su pomice granulare, imbevuta della soluzione nutritizia.

Per ciò che riguarda le analisi fatte da Molliard osserviamo che varie sono in esse le cause d'errore, e cioè:

1°) L'analisi del liquido nutritizio dopo la cultura. L'autore dice di aver constatato che « si può spostare tutta l'ammoniaca dei liquidi in presenza della pomice, a condizione di polverizzare questa e di raccogliere alla distillazione in presenza di potassa un volume di liquido considerevole ». Ora, è inevitabile che perdita d'azoto vi sia stata e nella polverizzazione della pietra pomice e nella susseguente distillazione « di un volume di liquido considerevole », che si rese necessario per trascinare nel distillato tutti i composti azotati residuali. Un'analisi siffatta, applicata al solo residuo rimasto nel substrato dopo le culture, è tanto più una causa d'errore, perchè ad essa non fa riscontro un'analisi fatta in eguali condizioni e che avrebbe potuto compensarlo, e cioè l'analisi del substrato prima della cultura, poichè, supponendo purissima la pietra pomice, la quantità d'azoto contenuta nel liquido nutritizio somministrato era nota, data la composizione fissa di esso.

Da questo diverso metodo di apprezzamento deriva che nella disegualianza:

$$\begin{array}{ccccc} \text{N del seme} + & \text{N della soluzione} & > & \text{N della soluzione} & \\ & \text{al principio della} & & \text{alla fine della} & + \text{N della pianta} \\ & \text{cultura.} & < & \text{cultura.} & \end{array}$$

si ottiene nella seconda somma una quantità d'azoto minore di quella realmente presente.

2°) L'uso del semplice metodo Kjeldahl per il dosaggio dell'azoto totale delle piante. Noi, infatti, facemmo osservare nel nostro lavoro che « il metodo Kjeldahl, eseguito col semplice procedimento dettato dall'autore, permette di dosare solo l'azoto organico e l'azoto amidico, ma non è neppure certo che con questo metodo si riesca ad intaccare qualunque sostanza organica azotata, poichè, ad esempio, gli alcaloidi e le nucleine vegetali hanno una costituzione così complessa che il loro azoto offre una grande resistenza alla riduzione in ammoniaca ». Applicammo quindi in tutte le nostre analisi il metodo Kjeldahl modificato da Jodlbauer, che permette di dosare l'azoto organico, più l'azoto nitrico, anche in dosi minime, quali sono quelle che si trovano di solito nei vegetali. Si ottiene, infatti, con questo metodo la

scomposizione completa di tutte le sostanze azotate, come dimostrano le analisi di prova fatte dall'autore stesso con sostanze diverse. e da noi ripetute con quantità note di nitrato e nitrito potassico e di asparagina.

Sono dunque certamente andate perdute nelle analisi del Molliard fatte col semplice metodo Kjeldahl quelle piccole quantità d'azoto provenienti dalla decomposizione dei composti nitrici, degli alcaloidi e delle nucleine vegetali, e questo, tanto nelle analisi dei semi e delle piante, quanto in quelle del liquido nutritizio dopo la cultura; poichè, per quanto la soluzione contenesse l'azoto esclusivamente sotto forma di composto ammoniacale, pure non è da escludere che, in presenza delle secrezioni radicali delle piante e della pietra pomice granulare che potè anche esercitare un'azione catalitica, fossero presenti in questo liquido, alla fine della cultura. piccole quantità di nitrati o di nitriti.

3°) L'incostanza dei risultati ottenuti dall'autore, nelle sue poche analisi: aumento d'azoto in quattro casi, diminuzione negli altri sei.

Aggiungiamo in fine che causa d'errore non trascurabile in esperienze siffatte deve essere stata la piccolissima quantità di liquido nutritizio (60 cm.<sup>3</sup>) somministrata a ciascuna cultura. per una durata di 7 settimane.

Non è da meravigliarsi quindi se tante diverse cause d'errore insieme unite: 1) soluzione nutritizia inadatta; 2) somministrazione di essa alle piante in quantità insufficiente; 3) metodi analitici poco precisi; abbiano condotto a risultati incostanti, alcuni dei quali tuttavia in accordo coi nostri, ed abbiano ostacolata la constatazione dei piccoli aumenti di azoto, quali sono quelli che possono verificarsi in una pianta di *Raphanus sativus* coltivata in tali condizioni in laboratorio.

Non v'ha dubbio che la scelta di mezzi nutritizi più adatti e l'esclusione delle cause d'errore delle quali abbiamo fatto cenno al principio della presente Nota, confermeranno quanto è risultato dalle nostre numerose esperienze rigorosamente condotte, e che ci occuparono per più di due anni, e cioè che « la facoltà di assimilare l'azoto libero atmosferico è proprietà assai più diffusa di quanto fino ad ora si ammetteva. e che è presumibile che anche tutti i vegetali clorofilliani. dalle alghe alle fanerogame. possano, in condizioni speciali. far uso, con maggiore o minore attività, di questo potere.

Chimica fisiologica. — *Contributo allo studio dell'azione dei fermenti peptolici sui polipeptidi* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. ANTONINO CLEMENTI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

La sintesi artificiale dei polipeptidi e lo studio del loro comportamento biologico formano uno dei capitoli più brillanti della fisiologia dell'ultimo ventennio, che è valso a versare un fascio di luce nuova sul problema, così arduo e oscuro, della costituzione chimica della molecola proteica e delle trasformazioni, a cui essa va incontro durante i fenomeni della digestione nel tubo intestinale e durante il metabolismo cellulare. Dopo che mediante l'applicazione del metodo di Kossel e di Kutscher <sup>(2)</sup>, per la determinazione quantitativa dei diaminoacidi (basi esoniche), e del metodo di Emilio Fischer <sup>(3)</sup>, per la determinazione dei monoaminoacidi, una lunga schiera di illustri chimici fisiologi, sottoponendo alla analisi la molecola delle più svariate proteine, dimostrarono, che queste ultime sono costituite fundamentalmente dalle stesse pietre strutturali (gli aminoacidi), e che la differenza consiste in genere (tranne alcune eccezioni) nelle diverse proporzioni in cui esse sono presenti, alla attenzione dei fisiologi si è imposto il problema della ricomposizione sintetica del complesso edificio molecolare dell'albumina. Le ricerche di Schaal <sup>(4)</sup> sulla anidride dell'acido asparaginic e sulla trasformazione di questo in poliasparaginurea (Grimaux) <sup>(5)</sup> e in acido poliaspartico (Schiff) <sup>(6)</sup> e le ricerche di Schutzenberger <sup>(7)</sup> sulla unione di diversi aminoacidi (leucine e leucine) coll'urea mediante riscaldamento con anidride fosforica, e le ricerche di Lilienfeld <sup>(8)</sup>, eseguite nel laboratorio di Kossel, e di Balbiano e Frasciatti <sup>(9)</sup>, rappresentano ricerche iniziali in questo senso, le quali portarono alla sintesi di prodotti non ben definiti nè ben caratterizzabili, di cui rimangono sconosciuti la struttura e il grado di parentela con le proteine.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Fisiologica della R. Università di Roma.

(2) Kossel e Kutscher, *Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörpern*. Zeitschrift f. physiol. Chemie, XXXI, 165, an. 1900.

(3) Emil Fischer, *Ueber die Ester der Aminosäure*. Berichte der deutsche chemische Gesellschaft, 34, 4331, an. 1901.

(4) Schaal, Ann. d. Chem., 157, 24, an. 1871.

(5) Grimaux, *Sur des colloïdes azotés*. Bull. Société chim., 38, 64, an. 1882.

(6) Schiff, *Ueber Poliaspartsäure*. Ann. der Chemie, 303, 183, an. 1898.

(7) Schutzenberger, *Recherches sur la synthèse des matières albuminoïdes et protéiques*. Comptes rendus, 106, 1407, an. 1888.

(8) Lilienfeld, *Ueber protenähnliche Substanzen*. Dubois Archiv., pag. 383, 1894.

(9) Balbiano e Frasciatti, *Ueber ein neues Derivat des Glykokolls*. Berichte der deutsch. chemische Gesellschaft, 33, 2323, an. 1900; 34, 150, an. 1901.

È ad Emilio Fischer<sup>(1)</sup> che spetta il merito immortale di essere riuscito per il primo a trovare dei metodi chimici esatti per legare fra loro le molecole degli aminoacidi stabilendo legami amidici tra il gruppo carbossilico e il gruppo aminico di distinte molecole, e ad ottenere, così, nuovi corpi chimicamente ben definiti e individualizzabili, che egli chiamò col nome generico di Polipeptidi e con quello speciale di Di-, Tri-, Tetra-peptidi a seconda del numero di aminoacidi, che prendono parte alla costituzione della loro molecola. Emilio Fischer ha voluto così adoperare una nomenclatura, che mentre da una parte ricorda la nomenclatura attualmente adoperata per la classe dei saccaridi, dall'altra indica, che questi corpi, artificialmente ottenuti per sintesi, sono molto affini ai peptoni naturali, i quali risulterebbero dall'unione di molte molecole di polipeptidi. I polipeptidi infatti hanno comuni con i peptoni molte reazioni colorate, come ad esempio la reazione del biureto, e reazioni colorate specifiche a secondo la presenza o la assenza di speciali aminoacidi nella loro molecola: così ad esempio i polipeptidi, in cui è presente il triptofano, danno positiva la reazione dell'acido gliossalico e negativa la reazione dell'acqua di bromo. La ebollizione dei polipeptidi di alto peso molecolare dà luogo a fenomeni, che ricordano la coagulazione delle proteine; d'altra parte poi i polipeptidi ad alto peso molecolare tendono a perdere la proprietà di cristallizzare e acquistano la tendenza a formare prodotti amorfi.

La dimostrazione biologica, che gli aminoacidi si trovano effettivamente legati fra loro nella molecola proteica in modo analogo a quello in cui lo sono nella molecola dei polipeptidi, è di doppia natura:

1°) l'isolamento chimico dai prodotti di idrolizzazione delle sostanze proteiche di polipeptidi, di cui precedentemente era stata compiuta la sintesi chimica artificiale (Fischer e Abderhalden)<sup>(2)</sup>;

2°) l'analogia esistente tra il modo in cui i fermenti peptolitici agiscono sulla molecola dei polipeptidi e il modo in cui agiscono sulla molecola delle proteine (Fischer e Bergell)<sup>(3)</sup>.

Il metodo, seguito per la prima volta da Fischer e Bergell e da Fischer e Abderhalden<sup>(4)</sup>, per studiare l'azione dei fermenti peptolitici sui polipeptidi,

<sup>(1)</sup> E. Fischer und Fourneau, *Ueber einige Derivate des Glykokolls*, Berichte der deutsche chemisch. Gesellschaft, 34, 2868, an. 1908; E. Fischer, *Aminosäure, Polipeptide und Proteine*, pag. 23, Springer, Berlin, 1906.

<sup>(2)</sup> E. Fischer und Abderhalden, *Bildung eines Dipeptides bei der Hydrolyse des Seidenfibroins*. Berichte der deutsch. Gesellschaft, 33, 752, an. 1906.

<sup>(3)</sup> E. Fischer und Bergell, *Ueber die Derivate einiger Dipeptide und Ihr Verhalten gegen Pankreasferment*, Berich. der deutsche chem. Gesell., 36, 2592, an. 1903; E. Fischer und Bergell, *Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment*, Berichte der deutsch. Chem. Gesell., 37, 2103, an. 1904.

<sup>(4)</sup> E. Fischer und Abderhalden, *Ueber das Verhalten verschiedener Poliptide gegen Pankreassaft*, Zeitschr. f. Physiol. Chemie, XLVI, 52, an. 1915; E. Fischer und Abderhalden, *Ueber das Verhalten einiger Polipeptide gegen Pankreassaft*, LI, 264, an. 1907.

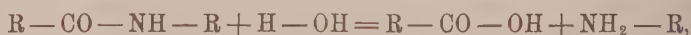


è un *metodo essenzialmente chimico* e ponderale consistente nell'isolamento e nella individualizzazione chimica, mediante la eterificazione, degli aminoacidi, in cui essi vengono o dovrebbero essere scissi per azione dei fermenti.

Abderhalden e Koerker <sup>(1)</sup> hanno elaborato in seguito un *metodo ottico* per lo studio dell'azione dei fermenti proteolitici sui polipeptidi, traendo profitto dal fatto osservato prima da Fischer, che molti polipeptidi sono otticamente attivi e posseggono un potere rotatorio più forte dei loro prodotti di scissione, donde la possibilità di constatare e seguire mediante determinazioni polarimetriche la scissione dei polipeptidi operata dagli enzimi.

Hans Euler <sup>(2)</sup> ha elaborato un *metodo elettrometrico* per riconoscere e studiare la scissione dei polipeptidi operata dai fermenti.

I metodi finora in uso non sono dei metodi quantitativi, in senso assoluto ed io mi sono proposto di colmare tale lacuna. Poichè gli aminoacidi sono legati fra loro nella molecola dei polipeptidi in catena amidica, e poichè la loro scomposizione fermentativa dà luogo essenzialmente alla rigenerazione, da una parte, dei gruppi carbossilici e, dall'altra, dei gruppi amidici degli aminoacidi, secondo lo schema generale seguente:



è evidente che, determinando quantitativamente i gruppi aminici liberi dei polipeptidi prima e dopo l'azione dei fermenti peptolitici, possiamo riconoscere l'azione da questi esercitata sulla loro molecola. Il metodo che si può adoperare per la determinazione volumetrica dei gruppi aminici liberi è il metodo della titolazione al formolo di Sørensen. Lo stesso Sørensen <sup>(3)</sup>, descrivendo il suo metodo, scrisse: « Nello studio della scomposizione di polipeptidi o di miscele di polipeptidi, per cui manca finora un metodo generalmente pratico, la titolazione al formolo potrà essere di grande utilità ». Egli stesso, pur avendo adoperato il metodo della titolazione al formolo per lo studio della scissione di miscele di polipeptidi a costituzione chimica poco definita, non lo applicò per lo studio della scomposizione fermentativa dei polipeptidi allo stato chimicamente puro. Ricerche invece sulla determinazione quantitativa dei gruppi aminici liberi dei polipeptidi non mancano: Abderhalden e van Slyke <sup>(4)</sup>, Abderhalden e Haslian <sup>(5)</sup> hanno studiato il comportamento di tutta una serie di polipeptidi rispetto al metodo di van Slyke della de-

<sup>(1)</sup> Abderhalden und Koerker, *Die Verwendung optisch activer Polipeptide zur Prüfung der Wirksamkeit proteolytischer Fermente*. Zeitschr. f. Physiol. Chemie, LI, 294, an. 1905.

<sup>(2)</sup> Hans Euler, *Fermentative Spaltung von Dipeptiden*. Zeitschr. f. physiol. Chemie LI, an. 1905.

<sup>(3)</sup> Sørensen, *Enzymstudien*. Biochemische Zeitschrift, 7, 33, an. 1907.

<sup>(4)</sup> Abderhalden und van Slyke, *Die Bestimmung des Aminostickstoffs in einigen Polypeptiden*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 74.

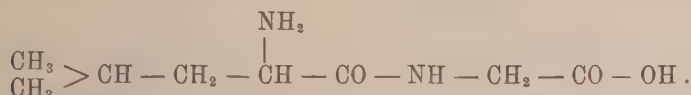
<sup>(5)</sup> Abderhalden und Haslian, *Ueber die Verwendung der Estermethode zum Nachweis von Aminosäuren neben Polypeptide*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 77.

terminazione dei gruppi aminici liberi: Sørensen studiò il comportamento rispetto alla titolazione al formolo della anidride della glicocolla e della glicilglicina, e trovò, che l'anidride della glicocolla si comporta come un corpo neutrale e la glicilglicina come un acido monobasico.

Teoricamente noi dobbiamo ammettere, che il comportamento di un polipeptide rispetto al formolo resterà invariato nel caso in cui il polipeptide non viene scisso dal fermento proteolitico e invece cambierà nel caso in cui viene scisso dal fermento negli aminoacidi suoi componenti, data la rigenerazione dei gruppi aminici e carbossilici liberi di questi ultimi.

La leucilglicina è il dipeptide, che io ho scelto per le presenti esperienze.

La d-l-leucilglicina risulta costituita dalla unione in catena amidica di una molecola di leucina e di una molecola di glicocolla, secondo la seguente formola di costituzione



Ho preparato la leucilglicina racemica, secondo il procedimento usato da Emil Fischer e Brunner (<sup>1</sup>), cioè per trasformazione della glicocolla in bromisocapronilglicina e di questa in leucilglicina. La molecola della leucilglicina contiene un gruppo carbossilico e un gruppo aminico: quindi essa presenterà nella titolazione al formolo il comportamento di un acido monobasico. Per ricercare se tale comportamento rimanga inalterato, quando il dipeptide non viene scomposto dai fermenti peptolitici, e come esso varia, quando il dipeptide viene idrolizzato per azione fermentativa, ho sottoposto la leucilglicina all'azione del succo pancreatico e all'azione dell'estratto acquoso di fegato.

*Azione del succo pancreatico sulla d-l-leucilglicina.* — Per studiare il comportamento della leucilglicina verso il succo pancreatico, 10 cc. di soluzione 1/40 n. di leucilglicina furono mescolati a cc. 0,5 di succo pancreatico ricavato da un cane portante una fistola permanente pancreatica alla Pawlow, e dopo aggiunta di toluolo furono posti in termostato a 37 gradi per la durata di 25 giorni. Le cifre ottenute nella titolazione alla formaldeide di 10 cc. di soluzione di leucilglicina, di soluzione di leucilglicina più succo pancreatico, e di succo pancreatico più acqua, sono riportati nella seguente tabella:

(<sup>1</sup>) Fischer und Brunner, *Sintese von Polipeptide*, XI, Liebigs'annalen der Chemie, 340, 123, an. 1905; Fischer und Abderhalden, loc. cit., Zeitschr. f. physiol. Chemie, 46, an. 1905.

1 marzo 1915 27 " "	(in termostato a 37°)	Quantità adoperata di NaOH 1/5 n	
		in cem.	in % del calcolato
<i>d-l</i> -Leucilglicina	1/40 n. cc. 10	1,25	100
<i>d-l</i> -Leucilglicina	1/40 n. " 10	1,30	
Succo pancreatico	" 0,5		
Succo pancreatico	" 0,5	0,10	
Acqua distillata	" 10		
Come leucina	{ calcolato	2,50	
+ glicocollo	{ trovato	1,20	
		in mgr.	in %.
<i>d-l</i> -leucilglicina	{ aggiunta	42	100
	{ scomposta	0	0

Risulta, da questa esperienza, che 10 cc. di leucilglicina 1/40 *n.* richiedevano, sia prima sia dopo un'azione della durata di 25 giorni, dei fermenti del succo pancreatico, la stessa quantità di cc. di NaOH *n*/5: *il risultato di questa esperienza dimostra, che la leucilglicina, non viene idrolizzata dal succo pancreatico.*

Un analogo risultato ebbero Fischer e Brunner (loc. cit.) servendosi del metodo chimico: essi sciolsero un grammo di leucilglicina in 35 cc. di acqua e 3 cc. di succo pancreatico, e lo lasciarono a digerire in termostato per 14 giorni: trovarono, che il liquido non era diventato otticamente attivo, e ritennero il dipeptide aggiunto: nella soluzione madre non poterono riscontrare col metodo della eterificazione la presenza di glicocollo e di leucina; in una seconda e in una terza ricerca il risultato fu eguale. Gli autori ne dedussero che il succo pancreatico non è capace di idrolizzare la leucilglicina racemica.

*Azione dell'estratto acquoso di fegato sulla d-l-leucilglicina.* — L'estratto acquoso di fegato di cane adoperato fu preparato pestando al mortaio con polvere di quarzo frammenti di fegato di cane da poco ucciso, diluendo con acqua e filtrando: 5 cc. dell'estratto acquoso così preparato furono mescolati con 10 cc. di una soluzione di leucilglicina racemica 1/20 *n.* e messi a digerire in termostato a 37 gradi per la durata di 7 giorni.

Le cifre ricavate dalla titolazione al formolo di 10 cc. di soluzione 1/20 *n.* di leucilglicina dalla titolazione al formolo di estratto acquoso di fegato più la soluzione del dipeptide e dell'estratto acquoso più acqua sono riportate nella seguente tabella:

10 febbraio 1915 1 " "	(in termostato a 17°)	Quantità adoperata di NaOH n/5 in ccm.	in % del calcolato
<i>d-l</i> -Leucilglicina	1/20 n. cc. 10	2,30	92
<i>d-l</i> -Leucilglicina	1/20 n. " 10	4,30	
Estr. acq. di fegato di cane	" 5		
Acqua	" 10	0,60	
Estr. acq. di fegato di cane	" 5		
Come leucina	{ calcolato	5,00	
+ glicocollo	{ trovato	3,70	
		in mgr.	in %
<i>d-l</i> -Leucilglicina	{ aggiunta	94	100
	{ scomposta	49	52

Da questa esperienza risulta che, dopo un'azione della durata di 7 giorni dell'estratto acquoso di fegato di cane sulla leucilglicina racemica, per la titolazione al formolo erano necessari ccm. 3,7 di idrato di sodio 1/5 n.; come si vede, si ebbe un aumento rispetto al numero di ccm. di idrato di sodio necessari per titolare 10 cc. di soluzione 1/20 n. di leucilglicina prima dell'azione dell'estratto acquoso di fegato. Questo risultato dimostra che *una scissione della leucilglicina in leucina e glicocollo avviene per opera dei fermenti epatici*; però questa scissione non è estesa a tutta la quantità di dipeptide presente nella soluzione, poichè, teoricamente, se tutta la leucilglicina fosse stata scissa in leucina e glicocollo, sarebbero stati necessari, per la titolazione al formolo, cc. 5 di NaOH n/5.

In base al calcolo dell'N aminico, risulta che dei 94 mmgr. di *d-l*-leucilglicina aggiunta solo 49 furono scissi per azione dell'estratto acquoso del fegato: cioè esattamente la metà della quantità totale di *d-l*-leucilglicina sottoposta all'azione dell'estratto di fegato venne scomposta in leucina e glicocollo.

Questi risultati concordano perfettamente con quelli ottenuti dagli autori che studiarono precedentemente l'azione dei fermenti proteolitici sui polipeptidi con altri metodi di ricerca, specialmente per ciò che riguarda il modo in cui agiscono i fermenti peptolitici sui polipeptidi racemici: infatti, mentre da una parte confermano, che la leucilglicina viene scissa dall'estratto di fegato (Abderhalden e Teruchi) <sup>(1)</sup>, e non dal succo pancreatico (Fischer

(<sup>1</sup>) Abderhalden und V. Teruchi, *Das Verhalten einiger Peptide gegen Organ-extrakte*, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 47, 466, 1906; Abderhalden und V. Teruchi, *Studien über die proteolitische Wirkung der Pressäfte einiger tierischen Organe sowie des Darmsaftes*, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 49, 1, 1906.



e Brunner, loc. cit.), *rappresentano il primo dato di indole quantitativa finora noto a favore del principio di E. Fischer, che i polipeptidi racemici vengono scissi dai fermenti peptolitici in modo asimmetrico*, cioè che delle due forme otticamente attive, di cui risulta costituito il polipeptide racemico, ne viene idrolizzata dai fermenti peptolitici solo una metà.

Furono Fischer e Bergell (loc. cit.) che per i primi osservarono che la pancreatina, agendo sulla carbetoxilglicil-dl-leucina, mette in libertà della leucina sinistrogira; subito dopo, essi osservarono che la pancreatina, agendo sulla leucilalanina racemica, mette in libertà leucina sinistrogira e lascia intatta una parte del dipeptide. Per ciò che riguarda la leucilglicina, Abderhalden e Teruchi (loc. cit.), facendo agire estratto acquoso di fegato di vitello su 5 grammi di leucilglicina racemica, poterono isolare dai prodotti di scissione gr. 1,3 di leucina sinistrogira, e in una seconda esperienza, in cui sottoposero all'azione dell'estratto di fegato 4 grammi di leucilglicina, riottennero gr. 0,7 di leucina sinistrogira e gr. 0,5 di cloridrato di etere di glicocola e gr. 0,7 di anidride di leucilglicina; così finora, poichè il metodo adoperato, non può essere strettamente quantitativo, *fu dimostrato solo qualitativamente* che la scomposizione fermentativa dei polipeptidi racemici decorre in modo asimmetrico. La esperienza surriferita dimostra per la prima volta quantitativamente, che della quantità totale del dipeptide sottoposto all'azione dei fermenti peptolitici epatici, solo la metà viene scissa nei suoi componenti.

Riserbandomi di estendere le presenti ricerche, io credo frattanto di potere venire alle seguenti conclusioni sintetiche:

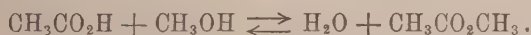
1°) *Per lo studio della azione dei fermenti peptolitici sui polipeptidi, un metodo praticamente assai adatto è il metodo volumetrico della titolazione alla formaldeide dei gruppi aminici liberi dei polipeptidi e dei loro prodotti di scissione.*

2° *Questo metodo presenta rispetto al metodo chimico di E. Fischer, il vantaggio di poter adoperare per ogni esperienza quantità piccole di polipeptidi; rispetto al metodo ottico di Abderhalden, il vantaggio di poter sperimentare anche con polipeptidi di aminoacidi otticamente inattivi; rispetto al metodo elettrometrico di Euler, il vantaggio della rapidità delle determinazioni; rispetto a tutti questi metodi insieme, il vantaggio di potere eseguire determinazioni rigorosamente quantitative.*

3°) *Applicando il metodo volumetrico della titolazione al formolo si rileva che per azione del succo pancreatico la d-l-leucilglicina non viene scissa; mentre per azione dei fermenti peptolitici del tessuto epatico, solo metà della quantità totale di d-l-leucilglicina aggiunta viene idrolizzata; questo risultato rappresenta il primo dato sperimentale di natura quantitativa, finora assodato, a favore del principio dell'azione asimmetrica dei fermenti peptolitici dell'organismo sui polipeptidi racemici.*

Chimica generale. — *Influenza esercitata dai sali neutri sull'equilibrio chimico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. POMA e di G. ALBONICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota che pubblicammo di recente su questi stessi Rendiconti <sup>(2)</sup>, abbiamo iniziato lo studio dell'azione esercitata dai sali neutri sulle costanti delle due reazioni inverse di eterificazione e di idrolisi che, avvenendo simultaneamente nel medesimo sistema, conducono all'equilibrio seguente:



E nostro intendimento riferire nella presente comunicazione, i risultati che abbiamo ottenuti nell'ulteriore svolgimento di questa ricerca: nelle nostre nuove esperienze mantenemmo invariati il metodo d'indagine e le condizioni sperimentali che già avemmo occasione di descrivere. Così la temperatura, alla quale vennero mantenute le nostre soluzioni, era di  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ , il valore iniziale del rapporto molecolare tra l'acqua e l'alcool metilico venne conservato, per le seguenti tredici prime tabelle, uguale a due, i sali neutri adoperati erano cloruri di cationi fortemente elettroaffini, ma dotati di diversa avidità per l'acqua. Le quantità di acido cloridrico, che introducemmo nel nostro sistema, per rendere cataliticamente più rapido lo svolgimento del processo, erano di 0,2 mole per litro.

TABELLA 1<sup>a</sup>.

In assenza di sale neutro.

Numero di mole contenute in 100 cm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0329$	82'	55,70	0,0022
$b = 1,2620$	$b_1 = 1,1750$	207	44,40	0,0020
$c = 2,5260$	$c_1 = 2,6131$	300	38,90	0,0020
$d = 0$	$d_1 = 0,0871$	390	35,30	0,0020
		775	28,55	0,0019
$\xi = 2,0930$ ; $\xi = 0,0870$		valor medio 0,0020		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,170$		$k_1 = 0,00240$ $k_2 = 0,00041$		

TABELLA 2<sup>a</sup>.

Sale neutro: Ca Cl<sub>2</sub> 0,5 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 cm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0328$	54'	61,70	0,0026
$b = 1,2118$	$b_1 = 1,1216$	106	54,45	0,0025
$c = 2,4183$	$c_1 = 2,5055$	158	48,90	0,0025
$d = 0$	$d_1 = 0,0872$	261	40,75	0,0025
		358	36,30	0,0025
$\xi = 2,0580$ , $\xi = 0,0872$		valor medio 0,0025		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,169$		$k_1 = 0,00301$ $k_2 = 0,00051$		

Per tutto ciò che si riferisce alle nostre tabelle ed al procedimento matematico che permette di calcolare i valori delle costanti K,  $k_1$  e  $k_2$  rinviando senz'altro il lettore alla nostra precedente comunicazione; vogliamo

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, anno 1915, 1° sem, pag. 747.

soltanto ricordare che con le lettere *a*, *b*, *c*, *d* intendiamo rispettivamente rappresentare l'acido acetico, l'alcool metilico, l'acqua e l'etere metilico allo stato iniziale, e con le lettere *a*<sub>1</sub>, *b*<sub>1</sub>, *c*<sub>1</sub>, *d*<sub>1</sub> le stesse sostanze allo stato di equilibrio, dopo trascorso un tempo infinito dalla preparazione della miscela.

TABELLA 3<sup>a</sup>.

Sale neutro: Ca Cl<sub>2</sub> 1 norm. eq.

Numeri di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempe	X in ccm <sup>3</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> — <i>k</i> <sub>2</sub>
all'inizio <i>t</i> = 0	all'equilibrio <i>t</i> = ∞			
<i>a</i> = 12	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0022	57	58,10	0,0039
<i>b</i> = 1,1803	<i>b</i> <sub>1</sub> = 1,0925	154	46,61	0,0029
<i>c</i> = 2,8884	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,4478	221	41,03	0,0029
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0888	341	34,40	0,0029
		438	32,16	0,0027
$\zeta = 1,9277$ ; $\xi = 0,0888$		valor medio 0,0029		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,163$		$k_1 = 0,00346$ $k_2 = 0,00056$		

TABELLA 4<sup>a</sup>.

Sale neutro: Ca Cl<sub>2</sub> 1,41 norm. eq.

Numeri di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempe	X in ccm <sup>3</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> — <i>k</i> <sub>2</sub>
all'inizio <i>t</i> = 0	all'equilibrio <i>t</i> = ∞			
<i>a</i> = 12	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0017	48	58,10	0,0039
<i>b</i> = 1,0846	<i>b</i> <sub>1</sub> = 0,9064	108	51,80	0,0039
<i>c</i> = 2,4321	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,2721	188	46,20	0,0039
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0883	257	38,00	0,0039
		354	38,50	0,0038
$\zeta = 1,7547$ ; $\xi = 0,0883$		valor medio 0,0039		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,159$		$k_1 = 0,00392$ $k_2 = 0,00059$		

TABELLA 5<sup>a</sup>.

Sale neutro: Ca Cl<sub>2</sub> 2 norm. eq.

<i>a</i> = 0,1200	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0312	57'	58,10	0,0039
<i>b</i> = 1,0845	<i>b</i> <sub>1</sub> = 0,9058	109	49,40	0,0039
<i>c</i> = 2,1650	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,2538	188	40,60	0,0038
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0888	244	36,65	0,0038
		343	32,20	0,0037
$\zeta = 1,7354$ ; $\xi = 0,0888$		valor medio 0,0038		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,155$		$k_1 = 0,00461$ $k_2 = 0,00071$		

TABELLA 6<sup>a</sup>.

Sale neutro: Mg Cl<sub>2</sub> 0,5 norm. eq.

<i>a</i> = 0,1200	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0321	45'	63,72	0,002
<i>b</i> = 1,2353	<i>b</i> <sub>1</sub> = 1,1474	160	48,61	0,002
<i>c</i> = 2,4650	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,5529	228	43,40	0,002
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0879	347	36,58	0,002
		444	33,30	0,002
$\zeta = 2,0181$ ; $\xi = 0,0879$		valor medio 0,00047		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,164$		$k_1 = 0,00287$ $k_2 = 0,00047$		

TABELLA 7<sup>a</sup>.

Sale neutro: Mg Cl<sub>2</sub> 1 norm. eq.

<i>a</i> = 0,1200	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0314	42'	63,00	0,0029
<i>b</i> = 1,1175	<i>b</i> <sub>1</sub> = 1,1089	154	46,61	0,0029
<i>c</i> = 2,3884	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,4780	221	41,03	0,0029
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0885	341	34,40	0,0029
		438	32,16	0,0027
$\zeta = 1,9278$ ; $\xi = 0,0886$		valor medio 0,0029		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,159$		$k_1 = 0,00345$ $k_2 = 0,00055$		

TABELLA 8<sup>a</sup>.

Sale neutro: Mg Cl<sub>2</sub> 1,41 norm. eq.

<i>a</i> = 0,1200	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0308	39'	62,7	0,0025
<i>b</i> = 1,1720	<i>b</i> <sub>1</sub> = 1,0828	151	45,70	0,0028
<i>c</i> = 2,3411	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,4308	228	39,00	0,0028
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0892	306	34,30	0,0028
		400	31,10	0,0022
$\zeta = 1,8636$ ; $\xi = 0,0912$		valor medio 0,0032		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,154$		$k_1 = 0,00390$ $k_2 = 0,00060$		

TABELLA 9<sup>a</sup>.

Sale neutro: Mg Cl<sub>2</sub> 2 norm. eq.

<i>a</i> = 0,1200	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0300	144'	45,04	0,0011
<i>b</i> = 1,1175	<i>b</i> <sub>1</sub> = 1,0275	214	36,75	0,0041
<i>c</i> = 2,2307	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,3205	285	32,63	0,0041
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0900	382	29,65	0,0040
$\zeta = 1,7469$ ; $\xi = 0,0900$		valor medio 0,0041		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,147$		$k_1 = 0,00480$ $k_2 = 0,00070$		

TABELLA 10<sup>a</sup>.

Sale neutro: LiCl 1,41 norm.

<i>a</i> = 0,1200	<i>a</i> <sub>1</sub> = 0,0288	40'	62,05	0,0030
<i>b</i> = 1,2243	<i>b</i> <sub>1</sub> = 1,1331	78	51,70	0,0034
<i>c</i> = 2,4444	<i>c</i> <sub>1</sub> = 2,5355	120	48,40	0,0038
<i>d</i> = 0	<i>d</i> <sub>1</sub> = 0,0912	167	42,82	0,0038
		210	39,10	0,0030
$\zeta = 1,8758$ ; $\xi = 0,0912$		valor medio 0,0034		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,140$		$k_1 = 0,00395$ $k_2 = 0,00055$		

La normalità equivalente della soluzione di barite impiegata nelle esperienze che corrispondono alle prime quattordici tabelle, era 0,1913.

Dai risultati che abbiamo esposti fin qui, appare che anche i cloruri di calcio e di magnesio esercitano, sia sulla velocità di eterificazione, come su quella di idrolisi, un'azione acceleratrice, e che questa è subita, proporzionalmente, in misura assai maggiore dalla prima che non dalla seconda, in conseguenza di ciò la costante di equilibrio  $K = k_2:k_1$  diminuisce. Se confrontiamo ora i risultati avuti impiegando soluzioni contenenti, per litro, lo stesso numero di mole (non grammo equivalenti) di sale neutro, vediamo che lo spostamento dell'equilibrio cresce passando dal cloruro di litio a quello di calcio e da questo al cloruro di magnesio.

Abbiamo già visto, nella Nota precedente, che la costante di equilibrio determinata in assenza di sale neutro, ma in presenza di 0,2 mole di HCl per litro, risulta

TABELLA 11<sup>a</sup>.

H Cl = 0,4 norm.

Numero di mole contenute in 100 cc <sup>m3</sup>		Tempo	X in cc <sup>m3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0328$	24'	74,60	0,0044
$b = 1,2610$	$b_1 = 1,1740$	74	61,95	0,0043
$c = 2,5190$	$c_1 = 2,6050$	140	51,80	0,0043
$d = 0$	$d_1 = 0,0872$	273	44,30	0,0042
$\xi = 2,0899$ ; $\xi = 0,0871$		valor medio <b>0,0043</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1695$		$k_1 = 0,00517$ $k_2 = 0,00087$		

TABELLA 12<sup>a</sup>.

H Cl 0,6 norm.

Numero di mole contenute in 100 cc <sup>m3</sup>		Tempo	X in cc <sup>m3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0323$	42'	73,40	0,0069
$b = 1,2550$	$b_1 = 1,1673$	91	61,40	0,0068
$c = 2,5070$	$c_1 = 2,5947$	146	54,90	0,0067
$d = 0$	$d_1 = 0,0877$	205	51,35	0,0067
$\xi = 2,0589$ ; $\xi = 0,0887$		valor medio <b>0,0068</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1658$		$k_1 = 0,00815$ $k_2 = 0,00135$		

TABELLA 13<sup>a</sup>.

H Cl = 0,8 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0319$	39'	79,55	0,0098
$b = 1,2600$	$b_1 = 1,1719$	72	69,90	0,0097
$c = 2,5170$	$c_1 = 2,6051$	97	65,90	0,0096
$d = 0$	$d_1 = 0,0881$	202	59,45	0,0095
$\xi = 2,0475$ ; $\xi = 0,0881$		valor medio <b>0,0097</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1629$		$k_1 = 0,01158$ $k_2 = 0,00188$		

TABELLA 14<sup>a</sup>.

H Cl = 1 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0316$	35'	87,70	0,0129
$b = 1,2360$	$b_1 = 1,1482$	60	78,83	0,0130
$c = 2,4670$	$c_1 = 2,5550$	105	72,30	0,0128
$d = 0$	$d_1 = 0,0884$			
$\xi = 1,9988$ ; $\xi = 0,0884$		valor medio <b>0,0129</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1606$		$k_1 = 0,01537$ $k_2 = 0,00247$		

uguale a 0,17, numero notevolmente inferiore a quello che si può calcolare



in base alle celebri esperienze del Berthelot e del Péan de Saint-Gilles<sup>(1)</sup> e che oscilla, per acidi ed alcool diversi, intorno a 0,25. Siccome questo fatto legittimava la ipotesi che l'acido cloridrico non esercitasse sul nostro processo una azione esclusivamente catalitica, ci è sembrato opportuno eseguire alcune delle nostre esperienze operando in guisa da far variare le concentrazioni dell'acido cloridrico, senza far variare, in modo apprezzabile, nessuno dei fattori dell'equilibrio.

I risultati ottenuti in queste esperienze sono raccolti nelle tabelle 1, 11, 12, 13 e 14; da essi appare evidente che la presenza di quantità crescenti di HCl determina sulla costante di equilibrio K variazioni nello stesso senso e del medesimo ordine di grandezza di quelle dovute ai sali neutri prima sperimentati, come è naturale invece, tale presenza fa crescere assai più rapidamente le singole costanti di eterificazione  $k_1$  e d'idrolisi  $k_2$ : è interessante notare che ciascuna di queste due costanti cresce più rapidamente delle corrispondenti concentrazioni dell'acido cloridrico; infatti, mentre la normalità di quest'ultimo varia tra 0,2 ed uno,  $k_1$  varia tra 0,00240 e 0,01537, e  $k_2$  tra 0,00041 e 0,00247. Ciò evidentemente conferma le vedute di coloro che ritengono essere l'attività catalitica delle molecole indissociate degli acidi forti, più intensa di quella spiegata dallo ione idrogenico libero<sup>(2)</sup>.

Allo scopo di conoscere l'influenza esercitata dalla natura chimica dell'alcool

TABELLA 15<sup>a</sup>.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 2$ ; in assenza di sale neutro.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0492$	48'	68,15	0,00072
$b = 1,0213$	$b_1 = 0,9505$	94	65,65	0,00071
$c = 2,0423$	$c_1 = 2,1131$	239	59,75	0,00065
$d = 0$	$d_1 = 0,0708$	335	56,60	0,00064
$\zeta = 2,5460$ ; $\xi = 0,0705$		per estrapolazione . . . 0,00062		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,317$		$k_1 = 0,00092$ $k_2 = 0,00030$		

TABELLA 16<sup>a</sup>.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 2$ ; sale neutro: LiCl 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0364$	52'	64,70	0,0018
$b = 0,9700$	$b_1 = 0,9336$	94	60,50	0,0018
$c = 1,9720$	$c_1 = 2,0550$	221	51,05	0,0018
$d = 0$	$d_1 = 0,0836$	318	45,78	0,0017
$\zeta = 1,7630$ ; $\xi = 0,0835$		valor medio 0,0018		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,198$		$k_1 = 0,00224$ $k_2 = 0,00044$		

(<sup>1</sup>) Ann. de chim. et de physique, 65 e 66 (1862) e 68 (1863).

(<sup>2</sup>) H. Goldschmidt, Zetschr. f. Elektrochem., 17, 684 (1911); G. Bredig, Ztschr. f. Elektrochem., 18, 535 (1912); C. S. Snethlage, Ztschr. f. Elektrochem., 18, 539 (1912) e Ztschr. physik. chem., 85, 211 (1913); H. S. Taylor, Ztschr. f. Elektrochem., 20, 201 (1914); J. W. Mac Bain, Journ. chem. Soc. London, 105, 1517 (1914).

e, sopra tutto del suo peso molecolare, sul fenomeno che c' interessa, abbiamo sostituito all'alcool metilico l'alcool etilico. Nelle tabelle 15 e 16 abbiamo appunto raccolto i dati numerici ottenuti in tali esperienze, la normalità del catalizzatore era ancora 0,2; nelle tabelle che seguono abbiamo fatto variare il rapporto molecolare iniziale tra l'acqua e l'alcool, ma abbiamo mantenuto costanti tutte le altre condizioni. A questo punto è necessario avvertire che siccome la differenza  $k_1 - k_2$  nella tabella 14 e in tutte quelle che seguono e che corrispondono a misure fatte in assenza di sali neutri, diminuisce

TABELLA 17<sup>a</sup>.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 3$ ; in assenza di sale neutro.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0589$	53'	68,15	0,00076
$b = 0,8625$	$b_1 = 0,8014$	108	65,75	0,00075
$c = 2,5875$	$c_1 = 2,6486$	265	60,60	0,00066
$d = 0$	$d_1 = 0,0611$	359	58,15	0,00065
$\xi = 2,3937$ ; $\xi = 0,0611$		per estrapolazione... 0,00063		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,292$		$k_1 = 0,00089$ $k_2 = 0,00026$		

TABELLA 18<sup>a</sup>.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 3$ ; sale neutro: LiCl 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0458$	59'	65,10	0,0017
$b = 0,8270$	$b_1 = 0,7528$	108	61,40	0,0017
$c = 2,4800$	$c_1 = 2,5542$	246	53,10	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0742$	343	48,90	0,0016
$\xi = 1,6346$ ; $\xi = 0,0742$		valor medio 0,0017		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,182$		$k_1 = 0,00208$ $k_2 = 0,00038$		

TABELLA 19<sup>a</sup>.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 4$ ; in assenza di sale neutro.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0662$	121'	66,15	0,00073
$b = 0,7447$	$b_1 = 0,6909$	228	62,80	0,00071
$c = 2,9780$	$c_1 = 3,0318$	331	60,15	0,00068
$d = 0$	$d_1 = 0,0538$	452	57,40	0,00067
$\xi = 2,3049$ ; $\xi = 0,0540$		per estrapolazione... 0,00066		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,280$		$k_1 = 0,00092$ $k_2 = 0,00026$		

TABELLA 20<sup>a</sup>.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 4$ ; sale neutro: LiCl 2 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0536$	57'	66,00	0,0018
$b = 0,7110$	$b_1 = 0,6146$	132	61,25	0,0017
$c = 2,8430$	$c_1 = 2,9094$	238	55,50	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0664$	341	51,50	0,0017
		474	47,60	0,0017
$\xi = 1,5648$ ; $\xi = 0,0664$		valor medio 0,0017		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,179$		$k_1 = 0,00207$ $k_2 = 0,00037$		

rapidamente, abbiamo calcolato il valore finale da attribuirsi ad essa per estrapolazione; a ciò siamo stati indotti dal fatto che al crescere del tempo essa sembra tendere verso un limite. Non avendo però elementi per mettere in luce la causa di tale diminuzione, così, al valore calcolato per questa via non assegnamo che un significato provvisorio. La normalità della soluzione di barite impiegata per tutte le misure che seguono alla tabella 15 era 0,1966. -

**TABELLA 21<sup>a</sup>.**

$[H_2O:C_2H_5OH] = 5$ ; in assenza di sale neutro.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0724$	65'	68,50	0,00079
$b = 0,0510$	$b_1 = 0,0034$	115	66,70	0,00078
$c = 3,2560$	$c_1 = 3,3036$	292	62,30	0,00070
$d = 0$	$d_1 = 0,0476$	386	60,45	0,00068
$\zeta = 2,2724$ ; $\xi = 0,1476$		per estrapolazione... <b>0,00065</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,279$		$k_1 = 0,00090$ $k_2 = 0,00025$		

**TABELLA 22<sup>a</sup>.**

$[O_2H]:[C_2H_5OH] = 5$ ;  
sale neutro:  $CaCl_2$  2 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm <sup>3</sup>		Tempo	X in ccm <sup>3</sup>	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0605$	71'	65,90	0,0017
$b = 0,6248$	$b_1 = 0,5653$	122	62,81	0,0017
$c = 3,1242$	$c_1 = 3,1837$	274	56,30	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0595$	371	53,20	0,0016
$\zeta = 1,5381$ ; $\xi = 0,0595$		valor medio <b>0,0017</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,181$		$k_1 = 0,00207$ $k_2 = 0,00037$		

**TABELLA 23<sup>a</sup>.**

$[H_2O:C_2H_5OH] = 5$ ; sale neutro:  $LiCl$  2 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0659$	77'	66,10	0,0018
$b = 0,5543$	$b_1 = 0,5002$	128	63,25	0,0018
$c = 2,7720$	$c_1 = 2,8261$	292	56,96	0,0018
$d = 0$	$d_1 = 0,0541$	387	54,20	0,0018
$\zeta = 1,6131$ ; $\xi = 0,0541$		valor medio <b>0,0018</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,215$		$k_1 = 0,00229$ $k_2 = 0,00049$		

**TABELLA 24<sup>a</sup>.**

$[O_2H]:[C_2H_5OH] = 5$ ;  
sale neutro:  $MgCl_2$  2 norm eq.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0639$	82'	65,50	0,0018
$b = 0,5698$	$b_1 = 0,5137$	132	62,58	0,0018
$c = 2,8190$	$c_1 = 2,9061$	309	55,60	0,0018
$d = 0$	$d_1 = 0,0561$	404	53,10	0,0017
$\zeta = 1,5236$ ; $\xi = 0,0562$		valor medio <b>0,0018</b>		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,201$		$k_1 = 0,00225$ $k_2 = 0,00045$		

**TABELLA 25<sup>a</sup>.**

$[HCl] = 0,2$  norm.; Temperatura 25°;  $[CH_3CO_2H] = 0,12$  per  $t = 0$ .

N.	$[H_2O]:[C_2H_5OH]$ per $t = 0$	Concentrazione molari di equilibrio $t = \infty$				Normalità del $LiCl$	$K = \frac{k_2}{k_1}$
		$a_1$	$b_1$	$c_1$	$d_1$		
		$CH_3CO_2H$	$C_2H_5OH$	$H_2O$	$CH_3CO_2C_2H_5$		
1	2	0,0492	0,9505	2,1131	0,0708	0	0,317
2	2	0,0364	0,9336	2,0550	0,0836	2	0,198
3	3	0,0589	0,8014	2,6486	0,0611	0	0,292
4	3	0,0458	0,7528	2,5542	0,0742	2	0,182
5	4	0,0662	0,6909	3,0318	0,0588	0	0,280
6	4	0,0536	0,6446	2,9094	0,0664	2	0,179
7	5	0,0724	0,6034	3,3036	0,0476	0	0,279
8	5	0,0605	0,5653	3,1837	0,0595	2	0,181
9	7	0,0817	0,4871	3,7163	0,0383	0	0,280
10	7	0,0703	0,4521	3,5632	0,0497	2	0,179
11	8	0,0848	0,4337	3,8162	0,0352	0	0,278
12	8	0,0747	0,4115	3,7003	0,0453	2	0,183
13	10	0,0909	0,3721	4,0410	0,0291	0	0,288
14	10	0,0815	0,3475	3,8985	0,0385	2	0,189

Nella tabella che segue sono raccolti i valori che la costante di equilibrio assume sia in assenza di sale neutro che in presenza di una quantità costante di LiCl, quando il rapporto molecolare iniziale tra l'acqua e l'alcool etilico vada crescendo. Gli altri fattori dell'equilibrio, come pure la concentrazione del catalizzatore, vennero mantenuti invariati.

In una prossima Nota, dopo aver esposti nuovi fatti che abbiamo già potuto accertare e che sono necessari per chiudere la presente ricerca, trarremo, dalla discussione di tutti gli elementi dei quali saremo così venuti in possesso, la opportuna conclusione.

**Fisiologia.** — *Ricerche sulla secrezione spermatica.* IV: *Influenza del riposo sulla secrezione spermatica del cane.* Nota del dott. G. AMANTEA <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio LUCIANI.

Un argomento fondamentale di studio, all'inizio delle indagini che mi sono proposto di eseguire sulla secrezione spermatica, mi è sembrato quello del rapporto tra quest'ultimo e il riposo sessuale più o meno prolungato. Tenendo conto del numero di spermatozoi eliminato in ciascuna ejaculazione, della quantità totale di sperma raccolto e della durata del coito fittizio, secondo la tecnica da me proposta e descritta precedentemente <sup>(2)</sup>, mi si presentava facile una tale serie di ricerche sul cane. Siccome poi il numero di spermatozoi eliminati rappresenta, entro certi limiti, un criterio di misura del lavoro testicolare; la quantità di liquido ejaculato un criterio di misura del lavoro prostatico soprattutto nel cane, in cui mancano vescichette seminali e glandole del Cowper, e infine la durata del coito fittizio un criterio di misura specialmente del lavoro dei centri nervosi per l'erezione e l'ejaculazione; così lo studio dell'argomento accennato mi sarebbe appunto servito a dimostrare il modo come può variare la funzione di tutto il complesso degli organi suddetti col variare del ritmo della loro attività e del loro riposo.

Qui mi limiterò solo a riassumere i fatti osservati riportando, a titolo di esempio, sotto forma di tabelle o quadri, alcuni dei protocolli, che ad essi si riferiscono. La discussione e le considerazioni che ne deriverebbero costituiranno l'oggetto di una Nota a parte, che mi propongo di far seguire alla pubblicazione di altra serie analoga di osservazioni sull'uomo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia della R. Università di Roma, diretto dal prof. L. Luciani.

<sup>(2)</sup> G. Amantea, Atti della R. Acc. dei Lincei, vol. XXIII, ser. 5<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., fasc. V, an. 1914; ibd., vol. XXIII, ser. 5<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., fasc. VI, 1914; Arch. ital. de biol., tom. LXII, pag. 34, an. 1914.



Già ho avuto occasione <sup>(1)</sup> di mettere in rilievo il fatto, che, se si raccoglie lo sperma di un cane normale dopo un lungo e sicuro periodo di riposo sessuale, e poi si fa una seconda raccolta con un intervallo di tempo opportuno, si può in questa seconda ottenere un numero di spermatozoi di molto superiore a quello della prima; e ho fatto notare come evidentemente la prima ejaculazione deve avere esercitato in tali condizioni un'azione eccitante e trofica sulla funzione del testicolo. In altri termini dopo una specie di assopimento funzionale dell'organo per il lungo riposo sessuale, si ha una specie di risveglio funzionale, per l'impulso impresso all'attività spermatogenetica dalla prima ejaculazione. Di questo fatto che era stato in precedenza dal Lode <sup>(2)</sup>, più che dimostrato, intuito, giacchè le sue poche osservazioni e la sua tecnica non rigorosa (come si desume anche dalle cifre troppo basse che egli riferisce, relativamente al volume dello sperma raccolto e al numero degli spermatozoi) non potevano permettere una sicura e vera dimostrazione; di questo fatto, ripeto, ho già dato chiari esempî. Qui ora credo opportuno integrarli con altri ancora in una tabella più completa (vedi Tabella I), dalla quale risulta anche come all'aumento del numero degli spermatozoi può accompagnarsi aumento, o, più spesso, diminuzione della quantità di sperma eliminato; mentre la durata del coito fittizio generalmente si prolunga alquanto. Una sufficiente esperienza mi ha tuttavia oramai insegnato, che il fenomeno da me prima ritenuto costante, tale non si può affermare in modo assoluto; non si può essere sempre sicuri di sorprendere il testicolo in quel grado di assopimento funzionale, quale può avvenire solo dopo un periodo sufficientemente lungo di riposo sessuale completo, e quale è necessario per osservare netto il fenomeno dell'accennato risveglio funzionale consecutivo.

Se invece di tener conto, come sopra, solo delle due prime raccolte di sperma, si considerano *più ejaculazioni successive*, provocate in uno stesso cane mantenuto in condizioni presso a poco uniformi, e distanziate l'una dall'altra da intervalli di riposo variabili, i risultati variano soprattutto a seconda dell'animale, e a seconda del restauro più o meno completo, che si concede agli organi funzionanti tra le varie ejaculazioni.

(<sup>1</sup>) G. Amantea, loc. cit.

(<sup>2</sup>) Lode, Pflüger's Archif. Bd. L., pag. 278, an. 1891.

TABELLA I.

Cane	Data della ricerca	Durata del coito fittizio in minuti primi	Quantità dello sperma in cc.	Numero degli spermatozoi
1	15 novembre 1913 - ore 13,45	13	4,4	208.080.000
"	21 " " " 11,45 (dopo sei giorni)	14	5,3	572.400.000
2	18 novembre 1913 - ore 16,30	8	7,7	93.170.000
"	20 " " " 16,30 (dopo due giorni)	22	13	825.500.000
3	10 novembre 1913 - ore 11	9	3	444.00.000
"	22 " " " 10 (dopo dodici giorni)	10	4,3	189.200.000
4	3 gennaio 1914 - ore 16,10	11	6,3	211.680.000
"	15 " " " 12,10 (dopo dodici giorni)	12	4,3	450.210.000
5	18 gennaio 1914 - ore 12	11	5	110.000.000
"	21 " " " 12,15 (dopo tre giorni)	19	5,8	263.320.000
6	28 febbraio 1914 - ore 18	16	16	164.800.000
"	4 marzo " " 16,30 (dopo quattro giorni)	18	12,9	260.580.000
7	23 maggio 1914 - ore 9,30	7	1,8	190.800.000
"	25 " " " 12 (dopo due giorni)	7	1,2	199.200.000
8	29 maggio 1914 - ore 10,20	18	6,4	217.600.000
"	3 giugno " " 15 (dopo cinque giorni)	17	6,1	252.060.000
9	9 novembre 1914 - ore 18	19	12,4	23.560.000
"	14 " " " 12,15 (dopo cinque giorni)	25	9,8	49.294.000
10	16 gennaio 1915 - ore 14	7	1,7	94.690.000
"	23 " " " 19 (dopo sette giorni)	7	1,7	356.320.000
11	6 febbraio 1915 - ore 11,45	7	11,1	385.280.000
"	17 " " " 10 (dopo undici giorni)	7	8,8	1.210.920.000
12	23 febbraio 1915 - ore 12,30	14	7	26.950.000
"	26 " " " 13 (dopo tre giorni)	17	6,9	112.470.000

Esempi del modo come può aumentare il numero degli spermatozoi, quando si eseguono due raccolte successive di sperma, partendo da un riposo sessuale prolungato, e intercalando tra la prima e la seconda un intervallo da due a dodici giorni.

In qualsiasi esperienza si voglia istituire sulla secrezione spermatica del cane, è necessario tener conto anzitutto dell'eventuale influenza del *fattore individuale*: una stessa esperienza non decorre perfettamente nella stessa maniera su animali diversi; e ciò per un complesso di motivi che non è possibile considerare in modo esatto, e che, dovuti in parte all'età, in parte alle precedenti e attuali condizioni di vita, in parte a variabili rapporti o correlazioni nervose e umorali, ecc., si sommano in quello che con espressione unica si può indicare come *fattore individuale*.

Fissata dunque l'importanza di quest'ultimo, ecco in breve ciò che è possibile in generale osservare, quando si eseguano, come ho detto, su uno stesso animale più raccolte successive di sperma a vari intervalli.

Quando lo sperma si raccoglie *parecchie volte successivamente in una stessa giornata a intervalli regolari*, il numero di spermatozoi eliminati si vede degradare, in maniera più o meno rapida a seconda dell'animale, fino ad arrivarsi anche a una perfetta *azoospermia*; parallelamente, ma non nella stessa misura, si vede pure diminuire il volume del liquido ejaculato (talora si può persino giungere all'*aspermatismo*), e accorciarsi la durata del coito fittizio, il quale l'animale compie sempre meno attivamente. In altri termini si ha un progressivo esaurimento delle attività sessuali, centrali e periferiche. Quando poi in una stessa giornata si fanno più raccolte a *intervalli irregolari*, allora, pur avendosi anche qui un esaurimento progressivo, tuttavia si vede che esso non precipita rapidamente verso il massimo grado, ma si stabilisce attraversando talora qualche pausa o ripresa, in coincidenza con i periodi, in cui si concede un più lungo restauro. La Tabella II fornisce appunto un esempio del modo come può decorrere la secrezione spermatica in un cane, in cui si facciano più raccolte successive nella stessa giornata.

TABELLA II.

Data della ricerca		Durata del coito fittizio in minuti primi	Quantità dello sperma in cc.	Numero degli spermatozoi
23 maggio 1914	ore 9,30	7	1,8	190.800.000
25 "	" 12	7	1,2	199.200.000
" "	" 13	4	0,4	86.400.000
" "	" 14	2	Una goccia	Scarsi da non potersi contare
26 "	" 11	7	1	104.000.000
" "	" 12,30	3	0,2	36.800.000
" "	" 15	2 $\frac{1}{2}$	0,2	49.800.000
" "	" 16,30	2	0,2	10.720.000
27 "	" 9,30	6	0,6	88.000.000
" "	" 13,30	3	0,2	8.320.000
" "	" 15	2	0,1	Assenti

Esempio del modo come può variare la secrezione spermatica, qualora si provochino più ejaculazioni successive in uno stesso cane e nella stessa giornata.

Provocando *ejaculazioni quotidiane*, oppure *a giorni alterni*, di regola il numero di spermatozoi, dopo una diminuzione iniziale più o meno marcata, presenta oscillazioni più o meno ampie intorno ad una cifra media sempre inferiore a quella iniziale, ossia a quella media delle due o tre prime raccolte; un comportamento analogo può presentare anche la quantità di liquido ejaculato, mentre la durata del coito fittizio presenta in genere una costanza relativamente maggiore. L'animale inoltre compie il coito fittizio sempre meno attivamente. Qualche volta si può arrivare a un vero esaurimento.

Dopo una serie di raccolte quotidiane o a giorni alterni, facendo variare il riposo nel senso di prolungarlo, si può osservare un aumento nell'eliminazione di spermatozoi, che oscilla allora intorno ad una cifra media più alta della precedente. Le Tabelle III e V danno un esempio rispettivamente del decorso della secrezione spermatica per raccolte quotidiane o per raccolte a giorni alterni. Eccezionalmente però può osservarsi anche per cinque o sei raccolte successive costanza, ovvero addirittura aumento della quantità di sperma, come risulta dal caso riferito nella Tabella IV.

Se le raccolte quotidiane o più specialmente quelle a giorni alternati, si iniziano partendo da un periodo di riposo sessuale sufficientemente lungo dell'animale, si può anche osservare un aumento iniziale più o meno rilevante nell'eliminazione degli spermatozoi, al quale poi succede diminuzione con oscillazione delle cifre successive intorno a una cifra media variabile soprattutto col variare dell'animale e del restauro (di uno, rispettivamente di due giorni).



TABELLA III.

Data della ricerca	Durata del coito fittizio in minuti primi	Quantità dello sperma in cc.	Numero degli spermatozoi
4 dicembre 1914 - ore 15	18	11,6	135 720.000
5 " " " 15	18	10	128 000.000
6 " " " 16	15	9,4	52.640.000
7 " " " 13	19	10,5	66.150.000
8 " " " 17,30	16	10,8	55.080.000
9 " " " 16	18	10,5	84.000.000
10 " " " 18,30	17	12,1	59 290.000
11 " " " 16	17	10,1	29 290.000
12 " " " 13,45	17	8,1	15.390 000
13 " " " 18	20	8,4	51 240.000
14 " " " 12	20	6,5	39 000 000
15 " " " 18	16	5,8	5.800.000
16 " " " 18,30	17	9,7	21.340.000
17 " " " 16,15	18	10,4	6.240 000
18 " " " 16	20	8,3	83.830.000

Esempio del modo come può decorrere la secrezione spermatica qualora si esegua su uno stesso cane una raccolta di sperma quotidianamente.

TABELLA IV.

15 febbraio 1915 - ore 15,30	9	4,3	660.480.000
16 " " " 17,45	8	4,3	650.740.000
17 " " " 15	7	4,4	454.080.000
18 " " " 20,15	8	6	690.000.000
19 " " " 18,45	8	4,9	309.680.000
20 " " " 17,50	9	4,6	338.560.000

Altro esempio di ejaculazione quotidiana dello sperma in uno stesso cane.

TABELLA V.

15 gennaio 1914 - ore 12,10	12	4,3	450.210.000
17 " " " 12,30	12	4,1	126.280.000
19 " " " 12,30	11	3,2	208.320.000
21 " " " 12	13	3,2	102.080.000
23 " " " 12,15	11	3,3	147.180.000
25 " " " 13	12	2,6	125.840.000
27 " " " 14,30	10	2,6	124 580.000
29 " " " 12,30	14	2,7	155.840.000
31 " " " 15,30	13	1,7	52.870.000
2 febbraio " " " 15,30	14	2,1	189.840 000
4 " " " 13	9	2	133.200.000
6 " " " 12	11	1,9	40.660.000
8 " " " 13	9	1,8	288.000 000
10 " " " 13	12	2,7	132.030.000
12 " " " 13	5	0,7	52.500.000

Si continua intercalando due giorni di riposo:

15 febbraio 1914 - ore 12,30	8	1,7	253.640.000
18 " " " 13,15	12	2	237.400.000
21 " " " 12,15	8	2,6	170.040.000
24 " " " 13,10	9	2,4	279.840 000
27 " " " 15	9	2,4	178.800.000
2 marzo " " " 13	9	3	212.100.000

Esempio di raccolta dello sperma a giorni alterni, e poi con intervalli di tre giorni, su uno stesso cane.

Se si intercala fra l'una raccolta e l'altra un *intervallo di tre giorni* (ved. Tabella VI) si può assistere a un aumento progressivo del numero totale degli spermatozoi eliminati in ciascuna ejaculazione, fino a un limite variabile da cane a cane e che può essere anche il limite massimo raggiungibile, intorno al quale poi oscillano le cifre successive: la quantità di sperma e la durata del coito fittizio si comportano presso a poco come nei casi precedenti (raccolta quotidiana e a giorni alterni).

Un risultato analogo a questo si ottiene di solito *intercalando un riposo di 4, di 5 e di 6 giorni*.

Con *intervalli di sette a dieci giorni* ho potuto osservare in generale spiccata tendenza a una minore variabilità sia della quantità di liquido eliminato, sia della durata del coito fittizio, mentre per il numero di spermatozoi si può osservare ancora l'aumento progressivo come sopra.

Raccolte eseguite con *intervalli superiori ai 10 giorni* fanno rilevare non solo una relativa costanza nella quantità di sperma e nella durata del coito fittizio, ma anche una variabilità sempre minore nell'eliminazione degli spermatozoi.

TABELLA VI.

Data della ricerca		Durata del coito fittizio in minuti primi	Quantità dello sperma in cc.	Numero degli spermatozoi
18 gennaio	1914 - ore 12	11	5	110.000.000
21 "	" " " 12,50	19	5,8	265.320.000
24 "	" " " 13	13	5,2	432.640.000
27 "	" " " 15	15	4,1	354.240.000
30 "	" " " 13,50	15	4,6	361.560.000
2 febbraio	" " " 15	20	2,7	122.750.000
5 "	" " " 11,45	13	3,4	515.240.000
8 "	" " " 13,30	12	3,6	486.000.000
11 "	" " " 13	16	2,8	211.960.000
14 "	" " " 13	19	3,5	807.450.000
17 "	" " " 13,30	16	2,5	266.500.000
20 "	" " " 13,45	16	1,6	345.600.000

Esempio di raccolta dello sperma con intervalli di tre giorni su uno stesso cane.

In fine si può ammettere che un *riposo sessuale di oltre 15 giorni* sia capace per solito di avviare il testicolo verso quello stato di assopimento funzionale, su cui sopra ho insistito. Sempre però qualora si sia avuta cura di tenere l'animale in esperimento lontano da ogni sorgente di eccitamenti sessuali, e possibilmente addirittura isolato.

Riassumendo si può dire quindi, che, dopo un previo riposo sessuale sufficientemente lungo, è possibile, provocando una serie di ejaculazioni successive, o mantenere l'eliminazione degli spermatozoi nel cane pressochè uni-

forme (ejaculazioni con intervalli di oltre dieci giorni), oppure modificarla, nel senso di avviarla a un rapido esaurimento (più ejaculazioni successive nella stessa giornata), o nel senso di un esaurimento graduale e assai ritardato, o di una semplice diminuzione (ejaculazioni quotidiane o a giorni alterni), ovvero nel senso di esaltarla fino ad ottenere anche il massimo di attività (ejaculazioni ogni 3-10 giorni); e ciò facendo variare una sola condizione: il periodo concesso al restauro testicolare. Nella stessa maniera può diminuire più o meno la quantità complessiva dell'ejaculato o mantenersi pressochè costante, col corrispondente variare del restauro concesso alla prostata. In fine può anche diminuire più o meno la durata del coito fittizio e quindi dell'erezione e dell'ejaculazione, o mantenersi pressochè costante, a seconda che si concede un riposo e un restauro più o meno lungo ai centri sessuali.

Fin qui l'esposizione dei fenomeni osservati: la discussione di essi, come ho detto, mi propongo di farla in una prossima Nota, dopo avere esposto altre osservazioni eseguite sulla secrezione spermatica dell'uomo. Dirò allora, come in base al complesso dei fatti trovati possa intendersi il normale decorso della funzione del testicolo, come la capacità del testicolo al lavoro e il suo esaurimento, tenendo anche conto della funzione delle ghiandole accessorie (prostata soprattutto), e dell'attività dei centri nervosi.

*Fisiologia. — Sull'adattamento degli anfibî all'ambiente liquido esterno mediante la regolazione della pressione osmotica dei loro liquidi interni. VI: Importanza dei sacchi linfatici.* Nota di BRUNO BRUNACCI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Nelle esperienze riferite precedentemente ho sempre fatto notare la presenza o l'assenza della linfa nei sacchi linfatici delle rane esculente estive immerse per un periodo di tempo più o meno lungo nelle varie soluzioni Ringer o tenute in acqua dolce. Si è visto infatti che, mentre nelle rane tenute in acqua dolce corrente o in acqua distillata non si notava alcun accumulo di linfa nei sacchi linfatici; in quelle, invece, che erano state nelle soluzioni Ringer diversamente concentrate se ne poteva constatare una quantità più o meno abbondante.

Si è inoltre rilevato come tale accumulo di linfa avvenga sino dalle prime ore, si mantenga in notevole quantità durante i primi otto dieci giorni per andare poi gradatamente diminuendo sino a scomparire del tutto.

Con la diminuzione della linfa, accumulata nell'interno dei sacchi coincide, come si è visto, l'accumulo dell'orina nell'interno della vescica e l'inizio dell'eliminazione della medesima nel liquido ambiente.

Da tutte queste osservazioni risultava già evidente la importanza dei sacchi linfatici nella regolazione osmotica delle rane esculente estive.

Ho creduto perciò opportuno eseguire delle esperienze per constatare quei fenomeni che si sarebbero verificati, dopo l'apertura dei più estesi sacchi linfatici del tronco, sia nelle rane immerse in soluzione Ringer ipertonica (A), sia in quelle immerse in acqua dolce corrente, dopo essersi adattate all'ambiente salino ipertonico (B).

Relativamente al *primo ordine* di esperienze, cioè a quelle, che si riferivano allo studio dell'importanza dei sacchi linfatici per l'adattamento alle soluzioni concentrate, esse furono divise in *due serie*:

In primo luogo (I) cioè, si sono aperti i sacchi linfatici a rane, che avevano già soggiornato per alcuni giorni nel liquido ipertonico e che vi si erano quindi adattate, lasciandole poi in detto liquido.

In secondo luogo (II) sono stati aperti i sacchi linfatici a rane, che avevano prima soggiornato in acqua dolce, nel momento nel quale venivano immerse nella soluzione salina concentrata.

Tanto la prima serie di esperienze quanto la seconda sono state inoltre suddivise in *tre gruppi*; e precisamente in un *primo gruppo* (a) nel quale venivano aperti soltanto i sacchi linfatici laterali; in un secondo gruppo (b) nel quale si aprivano soltanto i sacchi cranio-dorsale e addominale: in un terzo gruppo (c), infine, nel quale venivano aperti tutti i suddetti sacchi linfatici.

La divisione del primo ordine di esperienze nelle serie su riferite, è stata fatta per vedere se l'adattamento già avvenuto alle soluzioni saline ipertoniche avesse conferito all'animale una maggiore resistenza di fronte alle soluzioni medesime allorchè fossero stati aperti ad esso i sacchi linfatici.

In tutte le esperienze l'apertura di questi ultimi fu poi, come si disse, parziale o totale, per constatare quali tra essi avessero avuto maggiore importanza tanto più in quanto si era sempre osservato come l'accumulo di linfa avesse luogo sopra tutto in quelli laterali. Tuttavia si comprende come ai risultati sperimentali non si dovesse assegnare sotto questo riguardo un valore assoluto, date le comunicazioni esistenti tra il sacco cranio-dorsale e quelli laterali e tra questi ultimi e quello addominale, attraverso i rispettivi *ostia septi dorsalis et abdominalis*, e considerate anche le comunicazioni esistenti tra i vari sacchi linfatici.

L'apertura dei sacchi linfatici era fatta per mezzo di un paio di forbici a punte sottili con le quali si praticava una piccola asola nelle corrispondenti regioni della cute.



I risultati sperimentali sono stati i seguenti:

TABELLA I.

A. I) *Rane esculente estive adattate all'ambiente ipertonico aperti i sacchi linfatici e rimesse nell'ambiente ipertonico.*

Numero e data	Numero Rane	Sacchi linfatici laterali	Sacchi linfatici cranio-dorsale e addominale	Durata in vita	Osservazioni
1 Agosto 1911	5	aperti	—	quattro giorni	Soluzione Ringer contenente il 10‰ di NaCl + gli altri sali in proporzione. Temp. ambiente 12°-13° C. Dopo 336 ore tutte vive.
" "	5	—	aperti	quattordici giorni	
" "	5	aperti	aperti	quattro giorni	
" "	15	—	—	—	
2 Settem. "	7	aperti	—	tre giorni	Dopo 7 giorni tutte vive.
" "	7	—	aperti	sette giorni	
" "	7	aperti	aperti	tre giorni	
" "	21	—	—	—	

A. II) *Rane esculente estive normali messe in ambiente ipertonico subito dopo avere aperti i sacchi linfatici.*

1 Agosto 1911	5	aperti	—	due giorni	Soluzione Ringer contenente il 10‰ di NaCl + gli altri sali in proporzione. Temp. ambiente 12°-13° C. Dopo 3 giorni tutte vive.
" "	5	—	aperti	tre giorni	
" "	5	aperti	aperti	due giorni	
" "	15	—	—	—	
2 Settem. "	7	aperti	—	tre giorni	Dopo 4 giorni tutte vive.
" "	7	—	aperti	quattro giorni	
" "	7	aperti	aperti	tre giorni	
" "	21	—	—	—	

TABELLA II.

B. *Rane esculente estive adattate all'ambiente ipertonico (sacchi linfatici pieni di linfa): apertura dei sacchi e immersione in acqua dolce corrente.*

1 Agosto 1911	5	aperti	—	—	Dopo 20 giorni tutte vive.
" "	5	—	aperti	—	" " "
" "	5	aperti	aperti	—	" " "
" "	15	—	—	—	" " "
2 Settem. "	5	aperti	—	—	Dopo 15 giorni tutte vive.
" "	5	—	aperti	—	" " "
" "	5	aperti	aperti	—	" " "
" "	15	—	—	—	" " "

Tanto nelle rane morte in seguito all'apertura degli uni o degli altri sacchi linfatici, quanto in quelle che ancora resistevano in vita, si nota-

vano emorragie cutanee così diffuse che la pelle in alcuni punti ne era divenuta rossa, soprattutto quella delimitante all'esterno i sacchi linfatici laterali.

All'autopsia si osservavano sempre oltre alle emorragie cutanee, emorragie diffuse anche nei muscoli; nella mucosa della cavità orale, in quelle dello stomaco e dell'intestino; e più o meno accentuate anche nel rene e negli altri organi interni. Il cuore poi si trovava sempre arrestato in diastole.

Dai risultati ottenuti si può dunque concludere che l'integrità di tutti i sacchi linfatici esaminati è necessaria perchè le rane immerse in soluzioni saline ipertoniche si mantengano in vita. Si è constatato pertanto che quelli laterali sono più importanti di quelli cranio-dorsale e addominale; infatti le rane alle quali erano stati aperti i primi vivevano meno di quelle alle quali si erano aperti i secondi. Ciò coincideva col fenomeno già notato che durante l'adattamento sono precisamente i sacchi linfatici laterali quelli, che più degli altri, si riempiono di linfa.

La loro importanza si rende più manifesta negli animali che dall'ambiente normale passano all'ipertonico anzichè in quelli già adattati a quest'ultimo ambiente.

Per quanto riguarda le rane, che dall'ambiente salino venivano immerse nell'acqua dolce si è osservato che l'apertura dei sacchi linfatici non recava alcun danno, almeno nei limiti di durata delle osservazioni (20 giorni).

Volendo ricercare le ragioni per le quali i sacchi linfatici laterali si mostrino più importanti degli altri, deve in primo luogo escludere che ciò sia in rapporto con una maggiore superficie sottocutanea assorbente, poichè i due sacchi linfatici laterali sono certo meno estesi del cranio-dorsale e dell'addominale uniti insieme. La vicinanza di spazi linfatici più importanti (spatium inquinalet?), o una maggiore vascolarizzazione (arteria e vena cutanea magna), o forse anche un'attività secretoria maggiore dell'endotelio dei sacchi stessi potrebbero fornirci la ragione di ciò.

**Patologia.** — *Sui trapianti del timo.* Nota preventiva per il dott. FRANCESCO FULCI, presentata dal Socio E. MARCHIAFAVA.

La possibilità di ottenere, mediante trapianti, l'attecchimento e la sopravvivenza del tessuto timico, ha determinato, nel volgere di pochi anni, una serie di ricerche, le quali sono state soprattutto guidate dalla speranza di poter riuscire, con esiti fortunati, ad evitare i danni di una mancante o insufficiente funzione specifica od a studiare gli effetti di una ipertimizzazione sperimentale.

Già sin dal 1896 Abelous e Billard avevano fatto tentativi d'innesto. Essi avevano osservato che, impiantando nelle rane sotto la pelle del dorso il timo « aussitôt après l'ablation » non si otteneva già un prolungamento

della vita. ma solo una più lenta decolorazione della loro pelle, rispetto ai controlli. Inoltre Abelous e Billard affermavano che in una rana, la quale cominciava a decolorarsi, per effetto della timectomia, si può far ricomparsire la colorazione primitiva, introducendo sotto la sua pelle del dorso « le thymus qu'on vient d'enlever ». Però questi autori aggiungono che « au bout de quelques jours l'animal se redécouloire; une nouvelle insertion de thymus fait reparaître la couleur primitive ».

Non risulta che Abelous e Billard abbiano fatto delle ricerche istologiche; ma già da questa loro esposizione apparrebbe la transitorietà del trapianto stesso.

Parecchi anni trascorsero senza che di trapianti timici si fosse più parlato.

Solo nel 1903 il Sinnhuber riprende lo studio della questione, con una serie, molto limitata, di ricerche (2 cani soltanto), nelle quali manca anche il sussidio dell'esame istologico.

Le successive indagini di Fischl (1904), Mitniskaia (1905), Grimani (1905), Sommer e Floerken (1908), Charrin e Ostrowski (1908), Valtorta (1909), Ranzi e Tandler (1909), Hart e Nordmann (1910), Klose e Vogt (1910), Scalone (1910), Gebele (1910 e 1911), Dustin (1911), von Basch (1912), Birscher (1912), Bayer (1912), Nordmann (1914), Klose (1914) etc. hanno determinato notevole differenza di risultati e quindi di opinioni, le quali, in gran parte almeno, possono stare anche in rapporto con la relativa deficienza o la mancanza completa dei singoli esami istologici.

Spinto da queste considerazioni, ho voluto perciò anch'io occuparmi dei trapianti del timo, sia per formarmi un'idea chiara della biologia di essi, sia per avere in queste esperienze (nel caso di esito positivo di esse) quasi un mezzo di controllo alle esperienze, da me già fatte, sulla rigenerazione del timo stesso.

Gli animali da me adoperati furono sempre i conigli, del peso variabile da 1200 a 2000 gr. ed anche di più. L'esito fortunato in questi animali adulti avrebbe avuto certamente significato anche per quelli più giovani.

L'esperienze furono anzitutto distinte in quattro gruppi, a seconda che furono praticati reimpianti, auto-, omo - o eterotrapianti.

Ogni gruppo di ricerche venne suddiviso in varie serie, a seconda delle modalità dell'esperienza stessa, della durata in vita degli animali etc.

\* \* \*

Stabilito con le esperienze fatte nella prima serie del primo gruppo, gli effetti della disturbata nutrizione per trazione meccanica (senza interruzione dei grossi vasi) sul tessuto timico, si passò con l'esperienze della seconda serie a studiare gli effetti del reimpianto del timo nella regione

del mediastino anteriore stesso. Queste esperienze, ed in parte anche le precedenti, permisero anzitutto di rilevare la presenza di masse di cromatina, le quali erano passate dall'interno dei lobuli, in via di necrosi, negli spazi linfatici del connettivo interlobulare ed in parte anche nei vasi linfatici perivascolari, quasi cromatina fluida, che poteva, in certo modo, servirci ad indicare le vie normali di efflusso del tessuto timico stesso. Già da queste prime esperienze la possibilità della coesistenza di processi necrotici e rigenerativi del tessuto timico veniva assodata,

Nella terza serie furono ripetute, a maggior conferma, l'esperienze precedenti, che dimostrarono, in maniera indiscutibile, il possibile esito fortunato di queste indagini, anche in animali già adulti. Il meccanismo rigenerativo del timo non differiva nei suoi quattro stati fondamentali (*epiteliale, invertito, linfoide e normale*) da quello da me in altri lavori precedenti osservato e descritto, per cui ogni ripetizione ne sarebbe superflua. Anche in queste esperienze è stato confermato il procedere relativamente rapido del processo rigenerativo, per cui ad es. un periodo di tempo esteso dal 18 luglio all'8 settembre 1913 è stato sufficiente, perchè tutti gli stati fondamentali descritti nella rigenerazione si succedessero sino alla ricostituzione completa dell'organo.

\* \* \*

Non meno fortunate riuscirono, in genere, le esperienze del 2° gruppo (auto-trapianti), le quali furono distinte in tre serie, a seconda della durata in esperimento degli animali stessi, ai quali si tentò costantemente di estirpare completamente il proprio timo, per rendere più facile l'attecchimento dell'innesto. Questo venne fatto nel connettivo lasso sottocutaneo del dorso. La rigenerazione del timo, che si verifica in questi animali, malgrado che in qualcuno di essi (ad es. N. 146 di proto collo) la timectomia fosse stata incompleta, s'inizia fondalmente con gli stessi elementi e prosegue con le stesse modalità già note. Essa sembra tuttavia svolgersi con una certa difficoltà nel tessuto lasso sottocutaneo della regione laterale del dorso. Pur non di meno, si è arrivati sovente a constatare l'organo relativamente bene sviluppato, con corpi di Hassal neoformati, sebbene la sostanza midollare fosse relativamente poco ampia. All'intorno delle trabecole epiteliali rigeneratrici dell'organo, non è raro constatare la presenza di qualche cellula gigante del tipo di quelle da corpi estranei. Piuttosto abbondante è stata la quantità di *Plasmazellen* osservate, e specialmente attorno ai vasi sanguigni; relativamente scarsa è stata quella degli elementi eosinofili. La presenza di tipiche *Degenerationszellen* è stato alquanto difficile ad osservarsi; in questi casi si notò piuttosto la presenza di caratteristiche cellule fagocitarie, cariche di lipoidi ed anche di eteri colesterinici, le quali ricordavano le così dette *Schaumzellen*, o *Pseudoxantomzellen* (Aschoff).



Le *Mutterzellen* timiche stesse avevano sovente nucleo più piccolo dell'ordinario, più scuro, nucleolo poco distinto e protoplasma più stretto, poco più intensamente colorato.

Con la rigenerazione, l'organo trapiantato sembra riacquistare la sua funzione specifica ed in parte anche i rapporti biologici con i vari altri organi a secrezione interna, come dimostra lo stato di questi in rapporto a quelli dei controlli <sup>(1)</sup>.

Solo in qualche caso l'autoinnesto ha avuto risultato negativo (ad esempio coniglio N. 212 di protocollo).

\* \* \*

Esito completamente negativo ebbero le esperienze del terzo gruppo (omotrapianti), sia che gli innesti fossero stati fatti su animali già timectomizzati, e con timi provenienti da coniglio morto già da 24 ore (1<sup>a</sup> serie); o con timi freschissimi di animali della stessa cucciolata (serie 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup>).

Nella 4<sup>a</sup> serie, malgrado gl'insuccessi precedenti, volli estirpare a due animali (N. 137 e 138 di protocollo) completamente il proprio timo, ed innestai loro nel sottocutaneo della regione laterale del dorso rispettivamente parte del timo, già ridotto con le forbici in piccoli frammenti, il quale proveniva da un altro coniglio, che da sette giorni era stato trattato con iniezioni endovenose di carminio litico, per ottenerne una buona colorazione vitale. Nel caso di esito fortunato queste ricerche avrebbero avuto importanza, per la determinazione della genesi dei singoli elementi, che contribuiscono alla costituzione dei lobuli timici.

Partendo inoltre dal concetto che negli autotrapianti lo sviluppo di essi era più rigoglioso e più rapido nei reimpianti dell'organo nel mediastino che negli auto-trapianti di esso nella regione del dorso, ho tentato nella 5<sup>a</sup> serie di esperienze di praticare omotrapianti, innestando il timo nella regione del mediastino anteriore stesso, dopo di aver operato l'animale di timectomia completa. Per potere in questi casi nettamente differenziare una eventuale proliferazione del timo innestato (omotimo) da quella di qualche frammento timico, involontariamente lasciato nella timectomia preventiva, mi sono servito in questi casi per i trapianti di timi di animali della stessa cucciolata, precedentemente colorati vitalmente con carminio.

In questi casi la presenza dei granuli del carminio nei frammenti timici trapiantati, sarebbe bastata a differenziare questi da quelli incidentalmente rimasti, e quindi rigeneratisi, nel mediastino stesso dell'animale.

Ad uno di questi animali ho inoltre innestato, sotto la pelle del dorso, parte del proprio timo, per potermene servire come di controllo rispetto all'omotimo.

(<sup>1</sup>) Su ciò mi riservo in seguito di discutere.

L'esame macro e microscopico ha permesso in questi casi di rilevare che l'omotrapianto cadeva costantemente in necrosi (la quale era più o meno estesa a seconda del tempo decorso dall'atto operativo) senza manifestare attività rigenerativa alcuna; mentre l'autotrapianto invece nel caso speciale (serie 5) aveva attecchito e progredito nel suo sviluppo.

Attorno a questi omotrapianti si è, con notevole frequenza, constatato, oltre alla presenza di plasmacellule, situate specialmente in vicinanza dei vasi sanguigni, la presenza di tipiche cellule giganti da corpi estranei, di volume talora anche notevole e con nuclei numerosi (20-30 ed anche più). Non si notarono mai vere e proprie *Degenerationszellen*; le cellule eosinofile furono piuttosto scarse. Dopo circa un mese la necrosi ed il riassorbimento dell'organo innestato erano quasi complete e solo poche tracce di esso residuavano.

\* \* \*

Malgrado gli esiti costantemente negativi, ottenuti negli omotrapianti, anche se tentati tra animali della stessa cucciolata, volli tuttavia nel 4° gruppo provare gli eterotrapianti, servendomi del timo di due cagnolini che, freschissimo, fu innestato, dopo essere stato ridotto in piccoli frammenti, nel cellulare sottocutaneo della regione laterale destra del dorso di quattro conigli, del peso variabile dai 1200 ai 1450 gr. Questi animali, erano stati, precedentemente all'innesto, completamente timectomizzati, nella speranza di potere con ciò influire sulla migliore riuscita dell'esperimento stesso. Di questi quattro animali uno fu ucciso dopo dieci giorni, gli altri furono mantenuti in vita sino ad un massimo di 50 giorni. In tutti furono costanti i processi regressivi dell'organo innestato, nel quale mai si constatarono fenomeni rigenerativi.

Nell'animale ucciso per ultimo il tessuto timico trapiantato era quasi completamente scomparso e solo il residuo di una vivace reazione organica con cellule giganti ancora numerose, Plasmazellen abbondanti, vasi sanguigni neoformati etc. rendeva evidente il punto in cui l'innesto era stato praticato. Ritenni inutile ripetere l'esperienza, data la concordanza dei risultati ottenuti, che non ammettevano dubbi e la loro coincidenza con quelli, nel gruppo precedente, osservati e descritti.

\* \* \*

Io mi riservo di parlare in seguito più estesamente di queste esperienze, specialmente dal punto di vista del loro significato biologico generale, ma intanto, volendo riassumere quanto essenzialmente risulta dalla serie delle mie indagini, si può dire che: *il reimpianto del tessuto timico nel mediastino anteriore dei conigli dà risultato positivo e la rigenerazione completa dell'organo, la quale segue alla necrosi di esso, può verificarsi anche in animali adulti ed in un periodo di tempo relativamente breve, secondo*

*il meccanismo da me già indicato e percorrendo i quattro stadi fondamentali già descritti. Anche l'autotrapianto può dare risultati positivi, sebbene la rigenerazione dell'organo, nel connettivo lasso sottocutaneo della regione laterale del dorso, sembri compiersi con una certa difficoltà. Tuttavia in qualche caso può anche aversi esito negativo.*

*Dai numerosi risultati positivi ottenuti vengono essenzialmente confermati i fatti, già da me affermati, che cioè la comparsa delle piccole cellule rotonde del timo, è affatto indipendente da una eventuale immigrazione di elementi linfoidi dall'esterno. Essa avviene indubbiamente per successive modificazioni delle cellule epiteliali, che prime compaiono nella rigenerazione dell'organo, le cosiddette Mutterzellen. La produzione dei timolinfociti si compie quindi, in situ, per una fisiologica differenziazione delle Mutterzellen stesse. La formazione del midollo e quindi dei corpi di Hassal segue alla comparsa delle piccole cellule rotonde e quindi allo stadio linfoidi; essa si verifica per ulteriori modificazioni delle piccole cellule rotonde stesse.*

*La formazione del reticolo, che è di natura connettivale, avviene contemporaneamente, ma indipendentemente, da quella del parenchima.*

*Il timo rigeneratosi nel trapianto è un organo funzionante.*

*L'omotrapianto è seguito da risultati negativi e la rigenerazione dell'organo non avviene, anche negli animali che in precedenza erano stati completamente timestomizzati, anche se si adoperano, per l'innesto, timi freschissimi di animali della stessa cucciolata e se si fa l'innesto nella regione del mediastino anteriore stesso.*

*L'eterotrapianto dà anch'esso risultati negativi.*

*La comparsa di grossi elementi mononucleati fagocitarii, del tipo delle così dette Schaumzellen e di numerose cellule giganti da corpi estranei accompagna, quasi costantemente, il riassorbimento del tessuto timico, omogeneo o eterogeneo, trapiantato.*

#### LAVORI RICORDATI.

- Abelous et Billard, Compt. rend. de la Soc. de biologie. Paris, 1896, pag. 808.  
Bayer, Beiträge z. Klin. Chirurg. 1912. Bd. 82. S. 408.  
Birscher, Zentralbl. f. Chirurgie, 1912, S. 138.  
Bompiani, Centralbl. f. allgem. Patholog. u. pathol. Anatomie. Bd. 25, S. 929, 1914.  
Dustin, Compt. rend. de l'Assoc. des anat. 1911, pag. 10.  
Fischl, Zeitsch. f. experim. Patholog-und Therapie. Bd. 1. S. 388, 1905.  
Fulci, Pathologica, 1913, pag. 259, n. 108.  
Fulci, Deut. med. Wochen, 1913, n. 37.  
Fulci, Centralbl. f. allg. Patholog-und pathol. Anatom. 1913. Bd. 24. S. 968.  
Fulci, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Vol. 23, fasc. 9. Seduta del 3 maggio 1914.  
Gebele, Beiträge f. Klin. Chirurg. Bd. 70. S. 20, 1910.

- Gebele, Beiträge f. Klin. Chirur., 1911, S. 823, Bd. 76.  
Grinnani, Archivio di anatomia patologica e scienze affini, 1905, pag. 351.  
Hart und Nordmann, Berlin. Klin. Wochen. 1910, S. 815; Centralbl. f. Physiolog. Bd. 14, 1910.  
Klose und Vogt, Klinik und Biologie der Thymusdrüse. Tübingen, 1910.  
Klose, Chirurgie der Thymusdrüse. Berlin. Verlag. Springer, 1914.  
Mitniskaia, Thèse de Genève, 1905.  
Nordmann, Münch. med. Wochen, 1914, S. 1312.  
Ranzi und Tandler, Wien. Klin. Wochen, 1909, S. 980, n. 27.  
Scalone, il Tommasi, 1908, nn. 30, 31.  
Scalone, il Tommasi, 1909, nn. 22, 23, 24.  
Scalone, Gazzetta internaz. di medic., chirurgia ed igiene, Napoli, 1910, nn. 5, 6.  
Sinnhuber, Zeitsch. f. Klin. Mediz. Bd. 54, S. 38, 1904.  
Sommer und Floerchen, Physiolog. med. Gesellsch. in Würzburg, 1908; Deut. med. Wochen, 1908.  
Valtorta, Annali di ostetricia e ginecologia, 1909, pag. 63.

**Patologia.** — *Ulteriori ricerche sulla Leishmaniosi.* Nota del dott. C. BASILE, presentata dal Socio B. GRASSI.

**Fisiologia.** — *Ricerche sulla secrezione spermatica.* — VI. *Osservazioni sulla secrezione spermatica nell'uomo.* Nota di G. AMANTEA e T. RINALDINI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

**Fisiologia.** — *Ricerche sulla secrezione spermatica.* — VII. *Considerazioni generali sul decorso normale della secrezione spermatica nel cane e nell'uomo.* — VIII. *Alcune osservazioni su cani castrati e su cani sottoposti a escissione parziale dei deferenti.* Note di G. AMANTEA, presentate dal Socio L. LUCIANI.

**Chimica.** — *Sul metabolismo degli aminoacidi nell'organismo.* — VII. *Azione del fegato sugli aminoacidi aggiunti al liquido di Ringer circolante.* Nota di U. LOMBRoso e C. LUCCHETTI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

**Chimica.** — *Sul metabolismo degli aminoacidi nell'organismo.* — VIII. *Azione del fegato sugli aminoacidi aggiunti al sangue circolante.* Nota di U. LOMBRoso e C. ARTOM, presentata dal Socio L. LUCIANI.

**Fisiologia.** — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Valore nutritivo delle farine di grano, di mais e dell'uovo nei ratti albi.* Nota VI di S. BAGLIONI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Le Note precedenti saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.



## PERSONALE ACCADEMICO

Il Corrispondente FEDERICO MILLOSEVICH legge la seguente Commemorazione del Socio prof. GIOVANNI STRÜVER.

Quando Giovanni Strüver laureato di fresco nell'Università di Gottinga giunse a Torino nel 1864, le condizioni della mineralogia in Italia erano tutt'altro che liete. Questa scienza, che nella prima metà del secolo XIX aveva fatto fuori d'Italia grandi e brillanti progressi, era presso di noi rappresentata si può dire unicamente da due scienziati. Affrettiamoci ad aggiungere per conforto del nostro orgoglio nazionale, che questi si chiamavano Arcangelo Scacchi e Quintino Sella. Il primo lavorava da più di un ventennio ad un'opera non peritura, ma non aveva avuto, nè il tempo, nè i mezzi per creare una scuola; il secondo pur allora aveva brillato nella scienza di luce intensa, ma passeggiava, perchè troppo presto rapito dalla più gravi cure della vita politica alle severe indagini scientifiche. Mancava nella giovane Italia nel campo mineralogico, come in tanti altri, una organizzazione e una scuola e, forse per ovviare a un tale inconveniente che doveva apparirgli manifesto, Quintino Sella si rivolse all'università tedesca e precisamente al suo illustre amico Sartorius von Walthershausen, perchè gli inviasse un giovane che fosse adatto a coprire l'ufficio di coadiutore del geologo B. Gastaldi nella cattedra di mineralogia e geologia del Valentino, tenuta già dal Sella. E lo scolaro prescelto dall'insigne mineralista di Gottinga per tale missione di fiducia fu appunto Giovanni Strüver, che in tal modo sotto gli auspici del Sella entrava nell'arringo scientifico italiano, dove doveva imprimere orma così profonda.

Egli nacque il 23 gennaio 1842 nella città di Braunschweig, dove compì gli studi secondari inscrivendosi a 19 anni nella Facoltà di filosofia di Gottinga. Questa Università aveva raggiunto in quel tempo il suo massimo splendore e nel periodo in cui il giovane Strüver ne frequentò i corsi ebbe la ventura di trovarvi a maestri uomini come il chimico Wöhler, il geologo Seebach, il zoologo Keferstein, il mineralista e petrografo Sartorius von Walthershausen celebre per il suo magistrato studio sull'Etna. Di Walthershausen fu assistente volontario fin dal secondo anno di Università e sotto la direzione di Keferstein pubblicò le sue prime ricerche scientifiche sopra pesci fossili, che gli servirono come argomento per la sua dissertazione di laurea da lui conseguita nell'agosto 1864. Dopo pochi mesi egli era in Italia, di dove non doveva più muoversi tranne per qualche breve ritorno in patria.

A Torino la sua attività trovò un vasto campo per molteplici applicazioni: l'insegnamento, la collaborazione col Gastaldi alla compilazione della carta geologica delle Alpi occidentali, la ricerca scientifica. La quale gli procurò in breve volger d'anni sì larga e meritata fama da farlo considerare il degno continuatore dell'opera del Sella, che lo ebbe carissimo.

Nel 1871 era già professore straordinario dell'Università di Torino e nel 1873, dovendosi istituire una cattedra autonoma di mineralogia nell'Università della nuova capitale, fu chiamato a coprirla per le disposizioni dell'articolo 69 della legge Casati. In Roma in quel Museo della Sapienza che era per lui senza famiglia il più gradito soggiorno, continuò per più di 40 anni nella sua mirabile operosità di scienziato e di maestro, compiendo le più importanti delle sue indagini scientifiche, fondando e ordinando la più completa collezione di minerali che esista in Italia, guidando i giovani nel difficile cammino degli studi, impartendo le sue lezioni a generazioni intere di giovani ingegneri, di chimici, di naturalisti.

E nel pieno esercizio di quest'opera, continuata anche nella sua felice e sana vecchiezza con ininterrotto e non stanco fervore, serenamente si spense per malattia improvvisa il 21 febbraio scorso.

Dopo alcune pubblicazioni di minore importanza il nome dello Strüver divenne celebre di un tratto fra gli studiosi di mineralogia per la monografia sulla Pirite del Piemonte e dell'Elba che, pubblicata nel 1869, rimane ancora oggidì un modello classico e difficilmente superabile fra le ricerche di mineralogia descrittiva che furono da lui predilette. Per compiere il suo studio durato più di 4 anni, fu necessario allo Strüver l'esame accurato di più di 5000 cristalli, nei quali osservò ben 47 forme semplici diverse ed un numero assai più grande di combinazioni, da lui raffigurate in una serie di tavole, che sono considerate dai tecnici quanto di più perfetto si sia prodotto in fatto di disegno cristallografico. Delle osservazioni assai acute, che sono anche esposte in detta Memoria e che riguardano l'aggruppamento delle forme in certe determinate combinazioni e la frequenza di queste, recano un interessante contributo alla soluzione di questioni di cristallografia teorica.

Questo pregio di sapere assurgere dalla pura e semplice descrizione a considerazioni concernenti problemi più elevati di indole generale o teorica, è comune del resto a tutti o a quasi tutti i lavori mineralogici dello Strüver e ne accresce l'importanza per la scienza. Sotto un tal punto di vista sono da considerarsi ben più che semplici monografie locali, quelle sui minerali del Lazio e dei Sabatini e quelle sul celebre giacimento di Val d'Ala. Anche in esse, dovunque gli si presentò l'occasione, l'insigne mineralista fece rilevare fatti attinenti a importanti questioni teoriche di cristallografia, come le anomalie dei valori angolari contro la simmetria apparente in taluni minerali e l'importanza del cosiddetto abito dei cristalli, o affrontò con solida

coltura e spirito critico elevato le eleganti ed ardue questioni di genesi dei minerali in relazione alla loro paragenesi ed al loro giacimento. Nè vanno taciute fra le tantissime benemerenze dello Strüver nel campo della mineralogia descrittiva la scoperta di due minerali nuovi, cioè la sellaite e la gastaldite e il ritrovamento per primo in Italia di specie rare, come la perowskite, la columbite, la brookite, l'axinite, ecc.

Il procedere delle nostre esatte nozioni scientifiche sul polimorfismo e sull'isomorfismo ha sempre più cresciuto interesse alle ricerche cristallografiche su composti artificiali inorganici e organici, le quali, più che un utile, ma modesto contributo alla conoscenza di una delle proprietà di detti composti, rappresentano un passo tendente a raggiungere una meta lontana, ma assai seducente: l'esatta definizione dei rapporti che intercedono fra costituzione chimica e forma cristallina di una sostanza. Quando poi nel 1870 il Groth col.e sue ricerche cristallografiche sui derivati del benzolo fece conoscere quella serie di fenomeni cui dava il nome di morfotropia, parve che una nuova via verso questa meta si aprisse agli studiosi di cristallografia chimica, via che secondo le apparenze avrebbe dovuto menar più dritta allo scopo, dappoichè sembrava possibile di riuscire a determinare per così dire quantitativamente l'influenza che la sostituzione di un atomo o di uno speciale gruppo di atomi con altri esercita sulla forma cristallina di una molecola. Era ben naturale che in quel tempo lo Strüver fosse attratto ad occuparsi di tali ricerche così promettenti e profittasse della felice occasione di avere a collega Stanislao Cannizzaro, che giusto in quegli anni si dedicava ai suoi mirabili studi sulla santonina preparandone tanti nuovi derivati. Lo studio cristallografico di questi (1876-1878) permise allo Strüver di portare in una questione allora palpitante il contributo del suo ingegno e della sua rara sagacia scientifica, giovando a smorzare i troppo facili entusiasmi per la novella dottrina della morfotropia con la dimostrazione dell'inesistenza di rapporti morfotropici che sarebbero stati prevedibili, svelando le relazioni cristallografiche che intercedono fra i vari isomeri della santonina e soprattutto additando il metodo rigoroso da eseguire senza soverchie illusioni, ma con serena fiducia, per giungere allo scopo desiderato. Oggi, a tanti anni di distanza, e tenuto il debito conto del solo reale perfezionamento portato in seguito al metodo di tali ricerche, che è l'introduzione degli assi topici, dei parametri cioè riferiti al volume molecolare, lo studio cristallografico dei derivati della santonina può reggere il confronto con i più recenti lavori dei moderni cristallografi chimici.

Cossa e Strüver furono i primi in Italia a coltivare seriamente e scientificamente la Petrografia: il primo con indirizzo prevalentemente chimico, il secondo applicando in modo speciale quei metodi ottici di ricerca, che andavano allora mano a mano sviluppandosi nella scienza straniera.

Non predilesse la petrografia alla quale contribuì con non molti lavori; tuttavia, anche in questo campo, con quel finissimo senso di naturalista, che era una delle sue migliori qualità, seppe indicare le giuste direttive, così da valutare la petrografia per quel che deve realmente essere, una branca cioè della geologia coltivata con metodi propri della mineralogia e quindi in possesso più dei mineralisti che dei geologi: perchè il perfezionamento sempre maggiore della tecnica ottica e la più larga applicazione della analisi chimica non sono sufficienti per le ricerche petrografiche, se queste non sieno guidate da un criterio geologico: senza di questo anzi hanno prodotto più male che bene col complicare artificiosamente la materia di per sé assai complessa. Ricordo che questa opinione il compianto maestro soleva riassumere col dire che la petrografia, come fine a sé stessa, e non in sussidio di un problema geologico, è una mineralogia inesatta, perchè fatta in cattive condizioni. Dopo il primo lavoro su rocce alpine e sulla Peridotite di Baldissero del 1871 e del 1874 egli pubblicò nel 1876 i suoi Studi petrografici sul Lazio, in cui è chiarita la genesi e la natura della lava sperone ed è fatto conoscere per la prima volta un interessantissimo tipo di roccia con hauyn; e dopo molti anni rese noti i risultati dello studio dei graniti della bassa Val Sesia con un importante lavoro di indole geologica che ce lo rivela sotto un aspetto che egli, per la sua innata gentilezza d'animo, ben rare volte volle assumere: quello del critico. Anche in questo del resto riusciva a meraviglia: con spirito e garbatezza, ma anche con una logica così stringente e così tagliente da annichilire l'avversario.

L'opera scientifica di Giovanni Strüver, che in questo breve discorso sono costretto a tratteggiare soltanto nelle sue linee principalissime, eccelle in senso assoluto per alcune sue qualità particolari, che sono: la felice scelta dell'argomento, il metodo rigoroso ed esatto, l'ordine e la chiarezza della esposizione, la quale generalmente egli sapeva ridurre nei più brevi termini possibili e ai soli fatti nuovi e scientificamente importanti. Come nella impostazione del lavoro non vi è una osservazione superflua o un esperimento mal condotto o inutile, così non vi è una parola inutile o superflua nella esposizione dei risultati. In senso relativo poi, cioè riferita agli anni in cui fu prodotta quest'opera, acquista un'importanza veramente superiore, perchè nel quarantennio dal 1860 al 1900, che fu quello dell'attività dello Strüver, i suoi lavori rappresentano l'espressione della evoluzione massima della sua scienza in quel tempo.

Lo Strüver fu mineralista completo; derivò dal Sella la pratica esatissima della cristallografia ed il gusto per le questioni teoriche, dai suoi maestri di Gottinga e specialmente dal Wöhler il pieno possesso della teoria e dei metodi di ricerca della fisica e della chimica, ed ebbe oltre a ciò il vantaggio di una straordinaria inclinazione allo studio delle scienze naturali, anche biologiche, che egli coltivò con profitto e con grande passione



fin da giovanetto: il che gli permise di mantenere alla Mineralogia l'indirizzo naturalistico che questa scienza deve avere, pur perfezionandone i metodi alla stregua delle novelle conquiste della scienza.

Per tale fortunata coincidenza di felici qualità dell'uomo in un tempo propizio era a lui destinato l'onore di fondare la prima scuola di mineralogia esatta nel nostro paese. Scuola intendo non nel senso particolare e forse un po' gretto della parola, ma nel senso più nobile e più elevato, perchè egli mostrò il giusto indirizzo della scienza, ne insegnò il vero metodo e fornì con i suoi lavori dei mirabili modelli da imitare. Sotto questo punto di vista tutti i cultori della mineralogia in Italia, anche coloro che non gli vissero più da vicino, sono suoi scolari, tutti avendo derivato dalla sua opera qualcosa della loro.

Non coltivò espressamente la mineralogia chimica forse perchè gli mancarono mezzi sperimentali adeguati: ma alla sua mente aperta a tutte le nuove correnti di idee non sfuggì l'importanza sempre crescente di questo campo, del quale lo sviluppo della chimica fisica ha allargato insperatamente gli orizzonti. E non è senza significazione il fatto che l'ultimo dei suoi lavori sia appunto di mineralogia chimica e riguardi certi fenomeni curiosissimi di reazione fra minerali per semplice contatto e a temperatura ordinaria, che potrebbero essere il punto di partenza per tutta una serie di ricerche nuove ed originalissime. Si direbbe quasi che, giunto sulla soglia della vecchiaia e stanco di una vita operosa, abbia voluto additare ai giovani il nuovo cammino da seguire.

Da parecchi anni la sua attività scientifica pareva diminuita e la sua partecipazione, del resto mai molto attiva, alla vita diremo così esteriore cessata del tutto. Non per questo si sarebbe stati autorizzati a credere che egli riposasse sui meriti allori. Era invece tutto dedito ad un'opera lunga, tenace, paziente, opera che l'ininterrotto contributo giornaliero di anni ed anni di lavoro rese addirittura colossale: la creazione dapprima, il riordinamento poi del Museo Mineralogico della Sapienza.

Il Museo specie negli ultimi tempi era l'unica sua passione, la meta dei suoi pensieri, lo scopo quasi della sua esistenza. E l'opera era riuscita degna del grande amore che l'aveva generata.

Nel 1873 lo Strüver trovò nell'Università di Roma un discreto Museo di cui facevano parte essenziale le collezioni Riccioli e Spada; quest'ultima di grandissima importanza, perchè messa insieme da un conoscitore profondo dei minerali, che per le sue estese e cospicue relazioni in ogni paese del mondo si era potuto procurare dei campioni ricchi o rari, taluni anzi di un valore eccezionale. Intorno a questo nucleo, da lui con somma cura riordinato e descritto, lo Strüver nei 40 anni della sua permanenza alla Sapienza venne raggruppando una ricchissima e sceltissima raccolta, con materiale acquistato con i fondi della dotazione ed anche, e non in piccola parte di sua borsa.

o donatogli, o inviatogli in cambio, o raccolto nelle sue escursioni estive in diverse regioni mineralogicamente importanti, escursioni che soltanto da una diecina di anni avea interrotte. I suoi intimi sapevano di non potergli fare cosa più gradita di un dono di materiale interessante al Museo, i colleghi d'Italia e dell'Estero gli inviavano o gli offrivano in cambio splendidi o rari campioni, ai negozianti di minerali era ben noto che gli oggetti di maggior interesse scientifico o più cospicui per mole e bellezza avrebbero trovato in lui un generoso acquirente, pronto anche a spender di suo, ove non bastassero le risorse del bilancio.

Il Museo di Roma può stare a confronto con i migliori dell'Estero se non per il numero, per la qualità degli esemplari, perchè un alto concetto scientifico ne ha guidato l'ordinamento, perchè vi sono rappresentate tutte le specie veramente degne di questo nome e per ogni singola specie i giacimenti più importanti. Tutto in esso è opera dello Strüver: dal catalogo, che è molto più di un elenco inventariale, e contiene particolari e osservazioni di un alto interesse scientifico, al disegno del mobilio appropriatissimo e scelto dopo innumerevoli prove e confronti, dalla distribuzione degli esemplari, all'opera stessa calligrafica delle etichette.

Tedesco di nascita, Giovanni Strüver amò di vero cuore la sua patria di adozione. Venuto in Italia cinquanta anni fa aveva avuto campo di constatare i progressi da essa compiuti in ogni campo, e sinceramente se ne compiaceva, augurandole sempre migliori destini. Alla pubblica amministrazione portò il contributo della sua esperienza e della sua sagacia collaborando come capo di gabinetto di Guido Baccelli al progetto di riforma universitaria e partecipando per circa un ventennio ai lavori del Consiglio superiore della Pubblica Istruzione. Ma modesto, come egli era, di una modestia addirittura eccezionale, preferì la vita tranquilla del Laboratorio a tutte le cariche che, pur che avesse voluto, gli sarebbero state di buon grado affidate; così delle onorificenze e degli attestati di riconoscimento del suo merito conferitogli da corpi scientifici italiani e stranieri non menava vanto, pur compiacendosene intimamente; ed una sola volta in tanti anni di relazione con lui accadde che mi mostrasse con legittimo orgoglio e con grande compiacenza uno dei contrassegni della estimazione, nella quale era tenuto dal mondo delle scienze, il diploma cioè che l'Università di Gottinga suol rilasciare dopo cinquanta anni dalla laurea ai suoi allievi resisi illustri nel campo del sapere o della attività umana. Si era nell'ottobre scorso e l'omaggio tributatogli dalla patria lontana impegnata in una tragica lotta doveva certo destare nell'animo suo una folla di sentimenti diversi, lieti e tristi insieme, che egli, così poco espansivo, anche con i suoi intimi, non poteva o non voleva manifestare, pur non riuscendo completamente a celare.

Poteva sembrare un misantropo, ma chiunque avesse avuto occasione di avvicinarlo lo trovava invece affabilissimo e di cuore generoso. Severissimo con



sè stesso nell'adempimento dei propri doveri, era invece indulgente con gli altri: diligentissimo insegnante, e le sue lezioni erano un modello di precisione e di chiarezza, era all'opposto un esaminatore fin troppo benevolo, cosicchè gli studenti che non avessero voluto trar profitto dalla sua dottrina trovavano sempre modo di profittare della sua bontà. I suoi allievi amava senza ostentazione ed aiutava nella carriera senza parzialità, perchè la moderazione e lo spirito di equità erano le note fondamentali del suo carattere franco e sincero. Così quest'uomo che avrebbe potuto raggiungere agevolmente i fastigi della carriera scientifica e trarre profitto della grande autorità di cui godeva, visse una vita operosamente modesta, facendo largamente il bene, ritraendone pochi vantaggi, pago più che di altro di intime soddisfazioni spirituali e dell'affetto formato di ammirazione e di riconoscenza di coloro, come me, ai quali aveva generosamente prodigato i tesori della sua dottrina e della sua bontà.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quella del Socio BASSANI intitolata: *L'Ittiofauna della pietra Leccese (Terra d'Otranto)*. Fa inoltre menzione di due fascicoli del prof. A. FAVARO: *Corrispondenti di Galileo Galilei. XXXI: Bonaventura Cavalieri. XXXII: Francesco di Noailles*; di una *Commemorazione del prof. E. Fergola*, del prof. PINTO; e del volume del prof. A. D'ACHIARDI: *Guida al corso di Mineralogia. Mineralogia Generale*. Finalmente annuncia che per mezzo del Corrisp. DI LEGGE, il P. LAIS, della Specola Vaticana, ha fatto dono all'Accademia di una bella serie di carte fotografiche del cielo, per la zona affidata alla Specola sopraricordata nel lavoro astronomico internazionale, del quale parla nei riguardi di detta zona.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 2 maggio 1915.*

BASSANI FR. — La ittiofauna della pietra leccese. (Terra d'Otranto). Con 4 tavole. Napoli, 1915. 4°.

D'ACHIARDI A. — Guida al corso di mineralogia. Mineralogia generale. 2<sup>a</sup> edizione. Pisa, 1915. 8°.

FAVARO A. — Amici e corrispondenti di Galileo Galilei. XXXI. Bonaventura Cavalieri. (Estr. dagli « Atti del R. Istituto Veneto di scien. lett. ed arti ». t. LXXIV). Venezia, 1915. 8°.

FAVARO A. — Amici e corrispondenti di Galileo Galilei. XXXII. Francesco di Noailles. (Estr. dagli « Atti e Memorie

della R. Accad. di sc. lett. ed arti di Padova », vol. XXXI). Padova, 1915. 8°.

GUERRIERI E. — Sulla curva di luce e sulla variazione del periodo di Y Cygni. (Estr. dalle « Memorie delle Soc. degli Spettroscopisti italiani », vol. III). Catania, 1914. 8°.

PINTO L. — Emanuele Fergola. Commemorazione. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. delle Scienze fis. e matem. di Napoli 1915 »). Napoli, 1915. 8°.

Royal Society Club. — Foundation, objects, rules, by-Laws, List of Membres. London, 1914. 8°.

---



